

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



**“Celdas solares utilizando la perovskita híbrida $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ como material
absorbedor”**

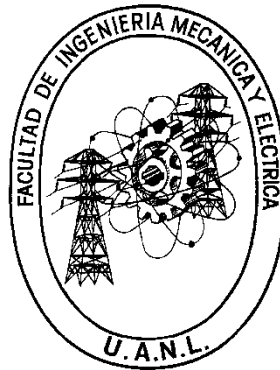
Por:
DANIEL ARTURO ACUÑA LEAL

EN OPCIÓN AL GRADO DE:
DOCTORADO EN INGENIERÍA DE MATERIALES

SAN NICOLÁS DE LOS GARZA, NUEVO LEÓN

DICIEMBRE 2020

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



**” Celdas solares utilizando la perovskita híbrida $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ como material
absorbedor “**

Por:
DANIEL ARTURO ACUÑA LEAL

EN OPCIÓN AL GRADO DE:
DOCTORADO EN INGENIERÍA DE MATERIALES

SAN NICOLÁS DE LOS GARZA, NUEVO LEÓN

DICIEMBRE 2020



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

Universidad Autónoma de Nuevo León
Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica
Subdirección de Estudios de Posgrado

Los miembros del Comité de Tesis recomendamos que la Tesis "Celdas solares utilizando la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ como material absorbedor", realizada por el alumno Daniel Arturo Acuña Leal, con número de matrícula 1377237, sea aceptada para su defensa como requisito para obtener el grado de Doctorado en Ingeniería de Materiales.

El Comité de Tesis

Dra. Bijnth Krishna
 Director

Dr. Josué Amílcar Aguilar Martínez
 Co-Director

Dr. David Avellameda Avellameda
 Revisor

Dr. Sadasivan Shaji
 Revisor

Dra. Shadai Lugo Loreda
 Revisor

Dra. Liliana Licea Jiménez
 Revisor

Vo. Bo.

Dr. Simba Martínez Martínez
 Subdirector de Estudios de Posgrado

084

San Nicolás de los Garza, Nuevo León, diciembre de 2020



Carpet Universitario Pedro de Albarado, C.P. 66450, A.P. 076 Suc. "B"
 San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México. Tel: (81) 8352 8993 /
 Carre.: 8329 4320 / fax: (81) 8322 8904

DEDICATORIA

Quiero dedicar esta tesis a mi madre: Laura Leal Moreno, a mi abuela Q.E.P.D: Bertha Moreno Viuda de Leal, y a mi tía: Yolanda Leal Moreno; ya que es gracias a todo su apoyo, todas sus enseñanzas, todo el amor que me dedicaron incondicionalmente cada día de mi vida y sus vidas, que yo puedo estar en estos momentos escribiendo la dedicatoria del trabajo que ustedes me inculcaron a sacar adelante, con esfuerzo, dedicación y responsabilidad. Es gracias a ustedes que ahora yo encontré la carrera que amo, y mi vocación en esta vida.

Por todo lo que yo soy ahora solo puedo decirles:

¡GRACIAS!

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecerle, primero que nada, a Dios, por haberme dado la vida, sabiduría y la oportunidad de haber llegado hasta este punto.

A mi madre: Laura Leal Moreno, a mi abuela Q.E.P.D.: Bertha Moreno Viuda de Leal, y a mi tía: Yolanda Leal Moreno, por ser mis ejemplos a seguir y por haberme educado.

A mi asesora: la doctora Bindu Krishnan, con su sabiduría, consejos y constante apoyo y motivación, este proyecto salió adelante y con excelentes resultados.

A CONACyT: por la beca adquirida para desarrollar este trabajo de tesis, a la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica/Universidad Autónoma de Nuevo León por el lugar de trabajo para la realización de este proyecto y a CEMIE-sol proyecto 35, clave 284800, proyecto CB-2016-01

A mi amiga: Nancy Patricia González Ruiz, por ser la mejor amiga que pude pedir en mis peores momentos. Nunca dejes de ser la persona que eres.

A la doctora Shadai Lugo Loredó: por siempre brindarme su gran amistad y su conocimiento.

Al doctor Josué Amilcar Aguilar Martínez: por haberme permitido el uso de su equipo de difracción de rayos X, y por su constante apoyo, conocimientos y amistad.

A la doctora Mónica Lira Cantú y al doctor Haibing Xie del ICN2, por haberme recibido y brindado su apoyo en el grupo de trabajo Nanostructured Materials for Photovoltaic Energy Group, para sacar buenos resultados en mi estancia de investigación.

A mis amigos del ICN2: Elia Santigosa Murillo, José Carlos Pereyra Marina, Saptam Ganguly, Marco Antonio Castro Rojas y David Burrueco Subirá, por haberme brindado su invaluable amistad, haber aguantado mis ocurrencias y por todas nuestras aventuras en la bella Barcelona. Siempre llevarán un lugar especial en mi corazón.

A mis amigos de físico matemáticas: Lizeth Reyna Ovalle Flores, Nallaly Berenice Mata Carrizal, Enrique Valbuena Ordoñez y Fernando Guerrero Vélez, gracias por estar conmigo en mis mejores y peores momentos.

A mis amigos y compañeros de aventuras del posgrado: Con esas discadas improvisadas, las importadas, reuniones casuales y el café matutino y vespertino. Todos ustedes: Luna, Mata, Olivares, Wilfrano, Johanna, Paco, Luis, y en especial al Señor Uriel. A todos ustedes: ¡Gracias por todo!

A mis amigos y compañeros de laboratorio: Katy, Franco, Joseph, Sreed, Anjali, Akshana, Aiswaria, Vineetha y Jacob. Gracias por su amistad y sus ocurrencias.

Lista de publicaciones:

- **On the structure and physical properties of methyl ammonium lead iodide perovskite thin films by the two step deposition method.** Materials Chemistry and Physics Volumen 215, Agosto 2018, Páginas 137-147
- **CH₃NH₃PbI₃/CdS planar photovoltaic junction by spin-dip coating: Studies on the effects of PbI₂ layer thickness and rapid thermal treatments.** Solar Energy, Volumen 187, Julio 2019, Páginas 427-437
- **In situ incorporation of laser ablated PbS nanoparticles in CH₃NH₃PbI₃ films by spin-dip coating and the subsequent effects on the planar junction CdS/ CH₃NH₃PbI₃ solar cells.** Applied Surface Science, Volumen 508, Abril 2020, 144899

Contenido

Capítulo 1: La perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ como un material extraordinario para celdas solares	1
1.1. Celdas solares de película delgada	1
1.2. Resumen de tecnologías fotovoltaicas	2
1.2.1. Celdas solares de primera generación	3
1.2.2. Celdas solares de segunda generación	4
1.2.3. Celdas solares de tercera generación	4
1.3. La perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ como material absorbedor	6
1.3.1. Estructura cristalina.....	6
1.3.2. Estructura de bandas.....	12
1.3.3. Propiedades ópticas	13
1.3.4. Propiedades eléctricas	15
1.3.5. Aplicaciones de la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	19
1.3.6. Técnicas de depósito	20
1.4. Celdas solares	22
1.5. Problemáticas actuales de las celdas solares de perovskita	25
1.5.1. Estabilidad	25
1.6. Modificación de la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ con materiales inorgánicos.....	29
1.7. Hipótesis	36
1.8. Objetivo general	36
1.8.1. Objetivos específicos.....	36
1.9. Referencias	37
Capítulo 2: Metodología y materiales	44
2.1. Síntesis de películas delgadas	44
2.1.1. Materiales.....	44
2.1.2. Técnicas de depósito de películas delgadas	45
2.1.3. Síntesis de nanopartículas de PbS	48
2.1.4. Sistema post tratamientos térmicos rápidos	50
2.2. Depósito de películas delgadas.....	51
2.2.1. Películas delgadas de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	51
2.2.2. Depósito de películas delgadas de CdS.....	54

2.2.3. Fabricación de dispositivos fotovoltaicos.....	55
2.3. Técnicas de caracterización.....	56
2.3.1. Caracterización de películas delgadas	57
2.4. Referencias	65
Capítulo 3: Efecto de la concentración de PbI_2 en las propiedades de la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$.	67
3.1. Estructura cristalina.....	68
3.2. Morfología	75
3.3. Composición química	78
3.4. Propiedades ópticas	86
3.5. Propiedades eléctricas	88
3.6. Dispositivos fotovoltaicos utilizando la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ como material absorbedor	92
3.7. Referencias	94
Capítulo 4: Efecto en las propiedades fotovoltaicas usando tratamientos térmicos rápidos	98
4.1. Efecto del RTP sobre la película $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	98
4.1.1. Estructura cristalina.....	98
4.1.2. Morfología	102
4.1.3. Composición química	103
4.1.4. Propiedades ópticas	107
4.1.5. Propiedades eléctricas	109
4.1.6. Dispositivos fotovoltaicos	112
4.2. Efecto del RTP en la película de PbI_2	114
4.2.1. Estructura cristalina.....	114
4.2.2. Morfología	117
4.2.3. Composición química	119
4.2.4. Propiedades ópticas	123
4.2.5. Propiedades eléctricas	125
4.2.6. Dispositivos fotovoltaicos	128
4.3. Referencias	131
Capítulo 5: Incorporación de nanopartículas de PbS a la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ para mejorar su estabilidad	133
5.1. Caracterización de los coloides de PbS	133

5.2. Películas delgadas de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3@\text{PbS}$	137
5.2.1. Estructura cristalina.....	137
5.2.2. Morfología	141
5.2.3. Composición química	142
5.2.4. Propiedades ópticas	148
5.2.5. Propiedades eléctricas	150
5.2.6. Dispositivos fotovoltaicos basados en la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3@\text{PbS}$.....	153
5.3. Referencias	156
Capítulo 6: Conclusiones	158

Capítulo 1: La perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ como un material extraordinario para celdas solares

En los últimos años, se ha incrementado la demanda energética en el mundo en un 14.5% solo en el año 2019 [1], por lo que el uso de energías alternativas, como la energía fotovoltaica, se vuelve necesaria para satisfacer tan alta demanda. En este capítulo se presentará de manera breve el concepto de celdas solares y la importancia del uso de la energía fotovoltaica. Se dará un breve resumen de las tecnologías fotovoltaicas, con especial énfasis en las tecnologías emergentes de perovskita. Se establece la importancia de la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ como material absorbedor en función de sus excelentes propiedades opto electrónicas y técnicas de depósito. Un detallado estudio del estado del arte acerca del material, sus propiedades, ventajas y desventajas es presentado en este capítulo.

1.1. Celdas solares de película delgada

Una celda solar es un dispositivo que, mediante el efecto fotovoltaico, convierte parte del espectro electromagnético en energía eléctrica. Una celda solar está formada por la unión de dos materiales semiconductores: uno tipo n y uno tipo p, depositados sobre un sustrato rígido (usualmente vidrio) el cual está recubierto por un óxido transparente conductivo (TCO). La figura 1.1 muestra un diagrama esquemático de una celda solar en configuración superestrato bajo iluminación [2].

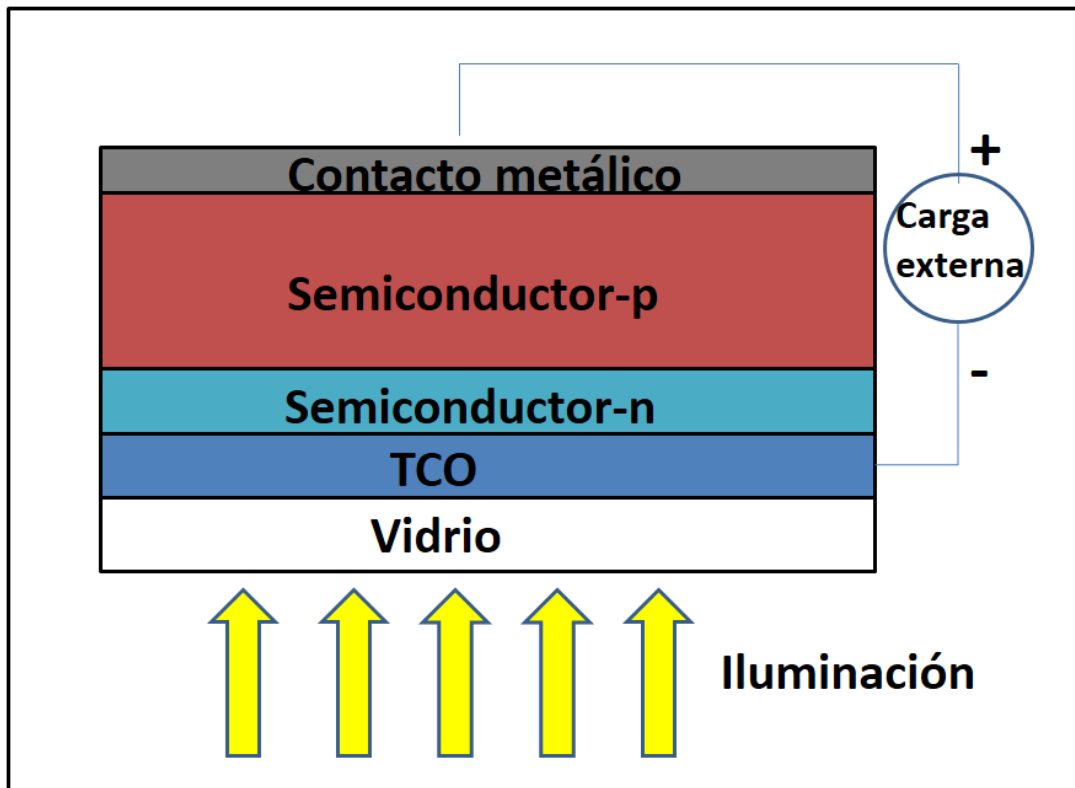


Figura 1.1: Diagrama esquemático del funcionamiento de una celda solar

En particular, las celdas solares de película delgada son de especial interés, ya que, al absorber 100 veces más luz que las celdas solares convencionales, requieren de menos material para su fabricación, por lo que esto reduce su costo. Las celdas de película delgada representan actualmente el 20% de todo el mercado mundial [3].

1.2. Resumen de tecnologías fotovoltaicas

Con el paso de los años, las tecnologías fotovoltaicas han ido evolucionando, para mejorar sus eficiencias y así permitir que se comercialice dicha tecnología. La figura 1.2 muestra un diagrama donde se observa la evolución de las eficiencias record de cada generación de celdas solares. Se hace especial énfasis en notar que las celdas solares de perovskita han

alcanzando muy altas eficiencias en tan solo 11 años, cosa que a otras tecnologías fotovoltaicas les ha costado una mayor cantidad de tiempo en lograr [4].

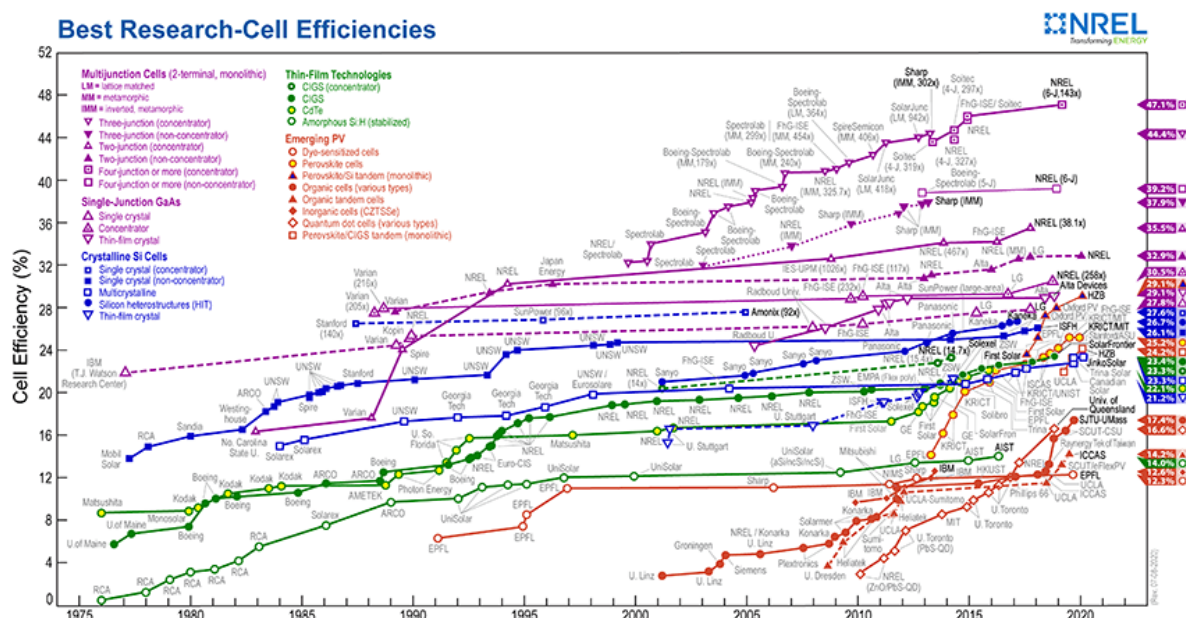


Figura 1.2: Tabla de las mejores eficiencias reportadas para cada generación de celdas solares [4]

1.2.1. Celdas solares de primera generación

Las tecnologías fotovoltaicas se pueden dividir en tres grandes categorías: celdas de primera generación, celdas de segunda generación y celdas de tercera generación. Las celdas de primera generación comprenden las celdas de obleas de silicio monocristalino y policristalino. Las celdas de obleas de silicio tienen un límite teórico del 27%, llegando a tener una eficiencia del 25% [5]. Así mismo, la tecnología de primera generación se divide en celdas de silicio monocristalino y silicio policristalino. Las celdas de silicio monocristalino son las que producen mayores eficiencias, pero a su vez son las más caras del mercado. Actualmente, dichas celdas se utilizan en aplicaciones espaciales y en los techos de las casas [5]. Las celdas de silicio policristalino son celdas que consisten de pequeños dominios cristalinos de silicio, a comparación del silicio monocristalino, lo que tiene como consecuencia menor costo, pero también menor eficiencia. Más de la mitad del suministro mundial de tecnología fotovoltaica es de silicio policristalino [5].

1.2.2. Celdas solares de segunda generación

La segunda generación de tecnologías fotovoltaicas son las de películas delgadas. Son más baratas que las celdas de primera generación, ya que al tener 100 veces mayor absorción que el silicio, requieren menos material para fabricarse, por lo que se necesitan solo algunos micrones para absorber la luz. Las celdas de segunda generación comprenden las celdas de cobre indio galio diselenuro (CIGS), celdas de telurio de cadmio (CdTe) y celdas de silicio amorfo (a-Si) [5]. Las celdas de CIGS actualmente poseen una eficiencia del 22.6%, sin embargo, presentan algunas desventajas; una de las principales es su método de depósito, el cual es complejo y requiere de un control refinado para generar el material con la composición adecuada para su aplicación como material absorbedor [6]. Las celdas de CdTe actualmente tienen una eficiencia a nivel laboratorio de 22.1% y una eficiencia en módulo de 16.1%. Sin embargo, las principales desventajas de este material es la estabilidad del mismo, debido a la difusión de átomos constituyentes de los electrodos en las celdas, y del costo de sus métodos de depósito [4]. Las celdas de película delgada de silicio amorfo actualmente poseen una eficiencia record del 10% [7].

1.2.3. Celdas solares de tercera generación

La tercera generación de celdas solares es también conocida como las celdas solares emergentes. Dicha tecnología está bajo investigación y desarrollo en la actualidad. Tiene la característica que los materiales usados en este tipo de tecnología se usan en diferentes pasos: desde la síntesis del mismo hasta sus métodos de depósito. Las tecnologías fotovoltaicas emergentes comprenden las celdas solares de puntos cuánticos, las celdas sensibilizadas con colorantes, las celdas solares orgánicas y las celdas solares de perovskita [5].

1.2.3.1. Celdas solares de puntos cuánticos

En las celdas solares basadas en puntos cuánticos, se toman los materiales de película delgada y mediante diversos procesos se convierten en puntos cuánticos, con los cuales la brecha de energía puede modificarse en un rango muy variado de energías. La eficiencia más alta reportada para celdas solares de puntos cuánticos es de 9%, y se continua investigando en este tipo de tecnología debido a su versatilidad y su bajo costo [5].

1.2.3.2. Celdas solares sensibilizadas

Las celdas solares sensibilizadas con colorantes se producen en la unión semiconductor formada entre un electrolito, un anodo fotosensibilizado y un sistema electroquímico. Teóricamente, esta tecnología tiene una baja eficiencia máxima, pero puede ser utilizada como un generador eléctrico. La estabilidad de los dispositivos y su poca absorción en la región del infrarrojo son sus principales limitantes [5]. Las celdas orgánicas utilizan semiconductores orgánicos para generar electricidad mediante efecto fotovoltaico. El costo de estas celdas es bajo ya que las moléculas orgánicas usadas en la producción son baratas, pero tienen la principal desventaja de que no son estables, tienen baja eficiencia y su resistencia mecánica es muy baja comparada con las celdas convencionales [5].

1.2.3.3. Celdas solares de perovskita

Dentro de las celdas de tercera generación, se encuentran las celdas solares de perovskita. Las celdas solares de perovskita ofrecen diversas ventajas, como la posibilidad de depositarse con métodos de solución y su relación costo-eficiencia, presentan altas eficiencias con bajo costo, debido a sus propiedades ópticas y eléctricas. Actualmente, las celdas solares de perovskita han alcanzado una eficiencia a nivel laboratorio del 24.2% [8]. Se ha establecido que esta tecnología tiene una eficiencia teórica del 31%, un valor bastante cercano al límite termodinámico Schokley-Queisser. Además, se creía que este límite termodinámico solamente podía ser alcanzado por el material GaAs, se ha probado mediante simulaciones que esta eficiencia teórica del 33% puede ser alcanzada por una película de 200 nm de la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ [9]. Las celdas solares de perovskita se utilizaron por primera vez por Tetsuo Miyasaka en el año 2009, con una configuración de celdas sensibilizadas, utilizando la tinta de perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ y $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$. Con la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ se alcanzaron eficiencias del 3.8%, con la principal desventaja de la estabilidad del dispositivo, debido a la disolución de la tinta en el electrolito utilizado [10]. En el año 2012, el grupo de Nam-Gyu Park desarrolló un electrolito sólido al infiltrar una película mesoporosa de TiO_2 con la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ como un sensibilizador, y luego infiltrar dicho electrodo con el electrolito sólido spiro-MeOTAD. Utilizando esta configuración, Park y colaboradores lograron obtener una eficiencia mayor al 9%, además

de resolver el problema de la disolución de la perovskita en el electrolito [11]. Después, el grupo de Henry Snaith descubrió que, utilizando una capa compacta de TiO_2 , seguida de una capa mesoporosa de alúmina, al depositar la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ y usando una película delgada de spiro-MeOTAD, se pueden obtener dispositivos con eficiencias del 10.9%. El incremento en la eficiencia de estos dispositivos se debe a que la alúmina actúa como una plantilla para el depósito de una perovskita de alta calidad, y la naturaleza aislante de la alúmina favorece la inyección de electrones fotogenerados directamente en la perovskita, lo cual aumenta la eficiencia de las celdas solares [12].

1.3. La perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ como material absorbedor

1.3.1. Estructura cristalina

El término perovskita se refiere a compuestos químicos que poseen una fórmula química ABX_3 . Donde A y B son los cationes y X es por lo general un átomo de oxígeno o un halógeno. El compuesto más común de perovskita es el CaTiO_3 . La estructura cristalina puede describirse de varias maneras. Una de ellas es como un arreglo cúbico compacto (ccp por sus siglas en inglés) de átomos A y X, con el átomo B ocupando los sitios octaédricos de dicho arreglo. Otra forma es mediante una estructura de octaedros BX_6 , con un átomo A colocado en el centro de dicho arreglo cristalino. El átomo A se encuentra coordinado con 8 átomos B en los vértices de la estructura, y con 12 átomos X a la mitad de las aristas de la estructura. La figura 1.3 muestra de manera general la estructura tipo perovskita, tomando el compuesto CaTiO_3 [13].

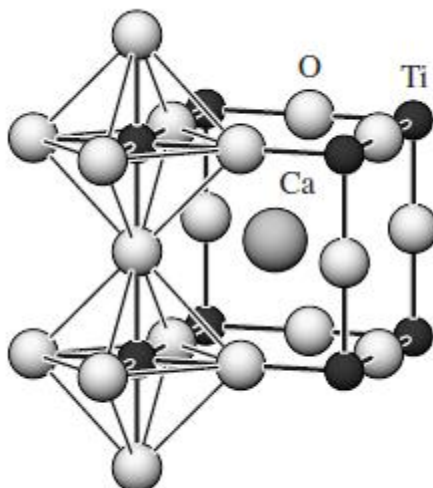


Figura 1.3: estructura cristalina de tipo perovskita CaTiO_3 [13]. Con permiso de reproducción de Wiley

Para formar la estequiometría ABX_3 , debe de existir un balance de carga eléctrica con los estados de oxidación de los átomos participantes, es decir: $q^A + q^B + 3q^X = 0$. En el caso de las perovskitas de óxidos, donde $\text{X}=\text{O}^{-2}$, la suma de los estados de oxidación de los cationes debe de sumar 6, ya que $q^A + q^B = 3q^X = 6$ por lo tanto, los compuestos de perovskitas pueden formarse con cualquiera de las siguientes combinaciones de elementos para obtener la estequiometría deseada: I-V- O_3 , II-IV- O_3 , III-III- O_3 . Si se sustituye parcialmente el oxígeno con halógenos o nitrógenos, se pueden extender las opciones de elementos que forman la estequiometría deseada. En el caso de las perovskitas de haluros, las opciones son más limitadas, ya que la carga de los metales debe sumar tres: $q^A + q^B = 3q^X = 3$, por lo que la estequiometría se puede formar con la siguiente secuencia de elementos: I-II- X_3 .

Se deben considerar factores geométricos para evaluar la formación de compuestos de perovskitas. Como el catión A se encuentra en los sitios de la estructura formada por los octaedros de BX_6 , se puede intuir que no todas las combinaciones de elementos pueden formar estructuras de tipo perovskita, debido al tamaño de dicho catión y su interacción

electrostática con los octaedros. Una manera de determinar geométricamente cuando los elementos pueden formar una estructura tipo perovskita es con el factor de tolerancia t , el cual se define como [14]:

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} \quad (1.1)$$

Donde: r_A es el radio iónico del catión A, r_B es el radio iónico del catión B y r_X es el radio iónico del catión X.

El factor de tolerancia indica si el catión del sitio A cabe en las cavidades de la estructura formada por los octaedros. Si $t=1$, entonces eso implica que el catión A cabe perfectamente en el sitio y se forma una estructura de perovskita cúbica. Si el factor de tolerancia se encuentra en el rango de $0.8 \leq t \leq 1$, los compuestos forman estructuras perovskitas, pero pueden estar distorsionadas debido a la distorsión de los octaedros cuando el factor de tolerancia se encuentra en valores cercanos a 0.8. Si $t > 1$, implica que el catión A es demasiado grande para caber en el sitio, y por ende no se forma una estructura de perovskita. Si $t < 0.8$, entonces el catión A es muy pequeño, lo que tiene como consecuencia la formación de otras estructuras cristalinas.

El concepto de factor de tolerancia da buenos resultados acerca de la formación de compuestos de perovskita cuando el átomo X es O^{2-} y F^- , debido a la ionicidad del enlace formado resultado de la alta diferencia en electronegatividades, por lo que el modelo de esferas rígidas atómicas se puede asumir. En caso de tener otro átomo en la posición X, como por ejemplo el I^- , se debe de tener en cuenta de si el átomo B puede formar los octaedros BX_6 , ya que el tamaño del sitio octaédrico en este caso es de 0.90 \AA , por lo que varios átomos B podrían formarlos. Se define entonces, el factor octaédrico μ como:

$$\mu = \frac{r_B}{r_X} \quad (1.2)$$

Donde: r_B es el radio iónico del átomo B y r_X es el radio iónico del átomo X. Si $\mu > 0.41$, entonces los octaedros pueden formarse. Una manera de determinar si las combinaciones de átomos pueden formar perovskitas es con un mapa de t vs μ . La figura 1.4 muestra un mapa de t vs μ con las perovskitas híbridas, donde se muestra que la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ se encuentra dentro de la región de formabilidad de estructura perovskita [14].



Figura 1.4: Mapa t vs μ de los posibles compuestos híbridos con $X=\text{I}$. Se muestra que la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ se encuentra dentro de la región de formación de estructura perovskita [14]. Reproducida con permiso de la Royal Society of Chemistry.

La perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ se puede encontrar en 3 estructuras cristalinas, dependiendo de la temperatura: ortorrómbica, tetragonal y cúbica. La estructura ortorrómbica ocurre a temperaturas menores de 161 K, arriba de esta temperatura, la perovskita se puede encontrar en una estructura tetragonal, si la temperatura sube por encima de 33K existe

una transición de tetragonal a cúbica [15]. La figura 1.5 muestra un ejemplo de la estructura cristalina tetragonal de la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ [16], [17].

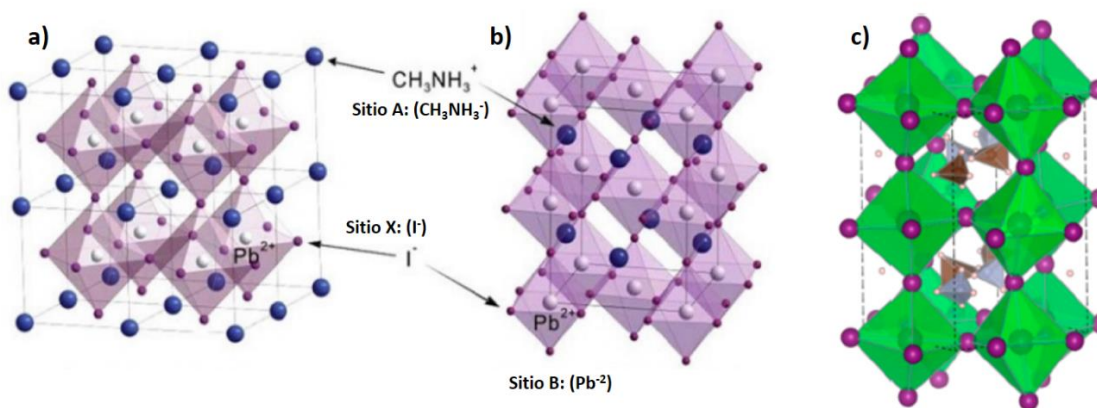


Figura 1.5: Estructuras cristalinas de la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$: a) estructura cúbica; b) estructura tetragonal; c) estructura ortorrómbica [16], [17]. Cada estructura cristalina se forma por los octaedros de PbI_6 , con el metilamonio en el sitio A. Imágenes reproducidas con permiso de: J. Feng, B. Xiao, *Crystal Structures, Optical Properties, and Effective Mass Tensors of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($X = \text{I}$ and Br) Phases Predicted from HSE06*, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 5 (2014) 1278-1282. Copyright 2020 American Chemical Society

La estructura está formada por octaedros de PbI_6 , que están unidos por los vértices. El enlace formado es heteropolar, es decir, tiene carácter iónico y covalente, debido a los estados de oxidación del plomo y el yodo (Pb^{+2} y I^-). La energía de la red es de -29.71 eV, lo cual implica un potencial de ionización menor (es decir, una menor función trabajo), comparada con las perovskitas formadas con óxidos. Esto también implica que se pueden formar vacancias con niveles no muy profundos en las bandas [18]. El metilamonio se encuentra a 6 Å de distancia de cada octaedro, además de que posee un momento dipolar permanente de 2.29 D, y estos interactúan por fuerzas de Keesom. Como la energía de interacción dipolo-dipolo es comparable con la energía térmica a temperatura ambiente, se

espera que existan estructuras locales que se asocian a regiones de altos y bajos potenciales eléctricos, con lo cual se espera que el material posea una respuesta ferroeléctrica. La molécula no se encuentra fija en el sitio A, la molécula se encuentra rotando de manera aleatoria a temperatura ambiente. Esto implica que el material tenga una alta permitividad eléctrica [18]. Uno de los principales desafíos de este material es la pureza de la fase obtenida por los métodos de síntesis ya existentes. Experimentalmente se ha encontrado que existe una pequeña cantidad de PbI_2 sin reaccionar en el material ya procesado [19]. Teniendo en cuenta esto, es ilustrativo analizar bajo qué condiciones de proporción de precursores y temperaturas se pueden obtener la fase pura de perovskita. La figura 1.6 muestra el diagrama de fases binario del $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ y el PbI_2 disueltos en dimetilformamida. Se define la composición en términos de la fracción molar X_{MAI} , la cual varía entre 0 y 1, y se define como: $X_{\text{MAI}} = \frac{n_{\text{MAI}}}{n_{\text{MAI}} + n_{\text{PbI}_2}}$, donde: n_{MAI} y n_{PbI_2} representan los moles de cada reactivo.

En condiciones donde X_{MAI} es igual a 0.5, y a temperaturas por debajo de 60°C , se tiene pura perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (MAPI) en fase tetragonal \hat{a} . Por arriba de los 60°C se tiene una fase cúbica α . El $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ (MAI) se descompone por completo a 190°C . A partir de los 148°C el puro MAI forma un estado cuasi líquido llamado plástico iónico, antes de fundirse por completo a los 170°C . Composiciones por debajo de $X_{\text{MAI}} < 0.09$ no forma la perovskita, sino que solo se encuentra presente el precursor PbI_2 para todo el rango de temperaturas. Para composiciones con $X_{\text{MAI}} > 0.65$, se forma la perovskita, y la temperatura requerida para su formación aumenta, además de que se presenta la formación de una fase α' , denominada perovskita 2D, formada por las unidades octaédricas unidas entre sí mediante cationes orgánicos, formando una estructura de dos dimensiones. Para composiciones con $X_{\text{MAI}} > 0.8$, y bajas temperaturas, se encuentra la presencia de una fase de baja dimensionalidad δ , la cual solo es la unidad básica estructural en forma de punto cuántico. Conforme se incrementa la temperatura, estas estructuras de baja dimensionalidad pueden unirse para formar cadenas de 1D, las cuales pueden formar las estructuras 2D por disolución, lo que trae como consecuencia la perovskita en bulto. A temperaturas por arriba de 160°C y 170°C , se descompone en PbI_2 con la posible presencia de MAI amorfo [20].

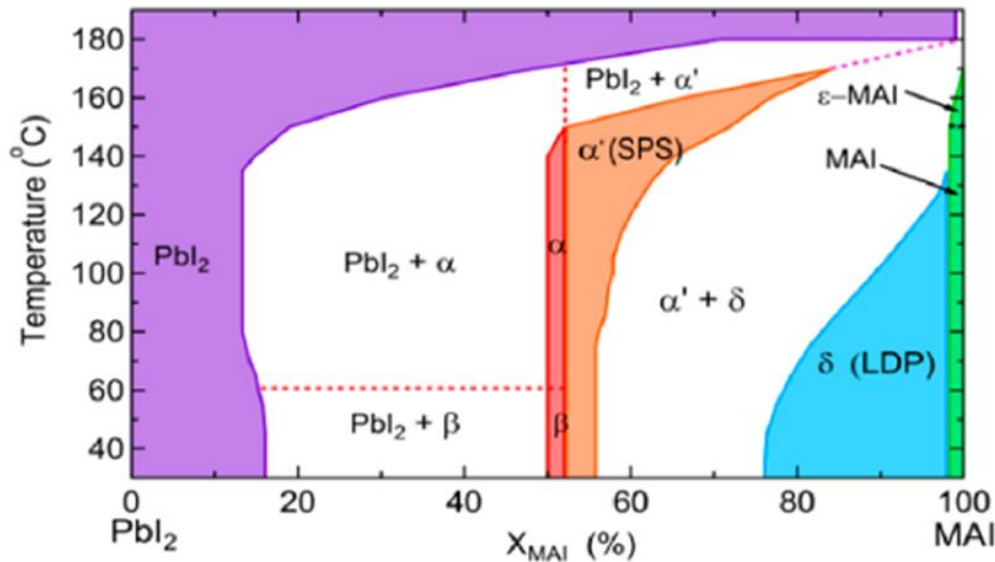


Figura 1.6: Diagrama de fases binario del sistema $\text{PbI}_2\text{-CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ (MAI) [20]. Imagen reproducida con permiso de: Z. Song, S.C. Watthage, A.B. Phillips, B.L. Tompkins, R.J. Ellingson, M.J. Heben, *Impact of Processing Temperature and Composition on the Formation of Methylammonium Lead Iodide Perovskites*, *Chemistry of Materials*, 27 (2015) 4612-4619. Copyright 2020, American Chemical Society

1.3.2. Estructura de bandas

La estructura de bandas se encuentra formada por orbitales de enlace y anti enlace. La banda de valencia se encuentra formada por orbitales I $5p^6$, con una contribución de orbitales Pb $6s^2$. Estos forman los orbitales de enlace. La banda de conducción se encuentra formada por orbitales Pb $6p^0$, la cual forma el orbital anti enlace [21].

La estructura de bandas y la densidad de estados se muestran en la figura 1.7. El plomo, al ser un elemento muy pesado, tiene un efecto importante en la estructura, el llamado efecto de acoplamiento espin-orbita. Al no considerar el efecto, se tiende a sobre estimar la brecha de energía prohibida del material. En cualquier caso, se puede apreciar que en el punto Γ , se encuentra la primera brecha de energía prohibida y se aprecia que es un semiconductor directo. Al aplicar el acoplamiento espin-orbita, la brecha de energía se predice en 1.63 eV. Las masas efectivas estimadas a partir de la estructura de bandas se calculan en $m_e^* = 0.18m_0$ para el electrón y $m_h^* = 0.22m_0$. Se puede apreciar que las

masas efectivas tanto de electrones como huecos son livianas y muy similares entre sí [22]. Las bajas masas efectivas indican bandas poco dispersivas, por lo que se espera que los portadores de carga posean alta movilidad electrónica.

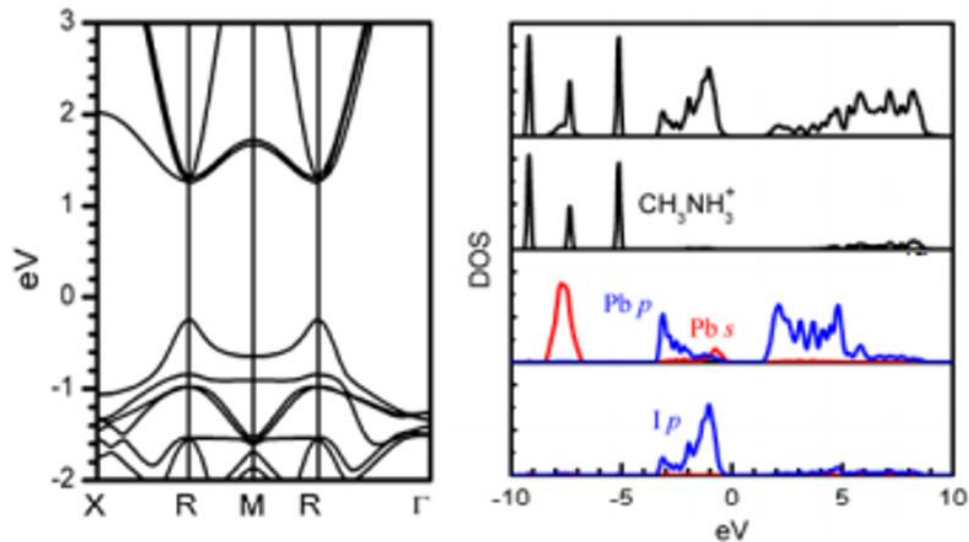


Figura 1.7: Diagrama de bandas calculado de la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$; densidad de estados de la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ [22]. Imágenes reproducidas con permiso de la American Physical Society.

1.3.3. Propiedades ópticas

La perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (MAPI) posee una brecha de energía prohibida (E_g) de entre 1.55 eV y 1.61 eV, determinada experimentalmente. Posee un coeficiente de absorción de 10^5 cm^{-1} , además de una energía de enlace de excitón menor a los 5 meV. El alto coeficiente de absorción del material permite una absorción eficiente de los fotones incidentes en un espesor delgado del material, así se aprovecha de manera eficiente la luz para su conversión en energía eléctrica [23]. Otra ventaja de la perovskita comparada con el silicio, es que es un semiconductor directo, por lo que se requiere de menos material para absorber eficientemente la luz solar. Además su brecha de energía es apropiada para su aplicación en celdas solares. La figura 1.8 compara los coeficientes de absorción de la perovskita MAPI con otros materiales de película delgada utilizados comercialmente [24].

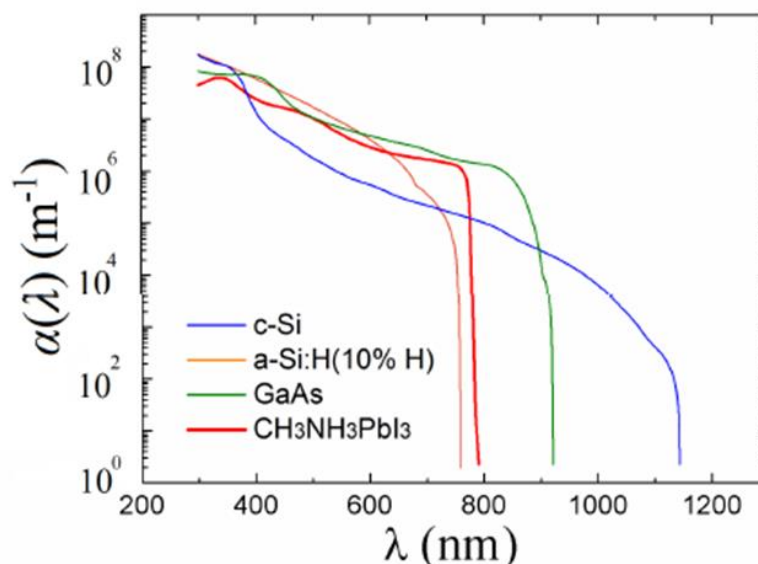


Figura 1.8: Coeficiente de absorción en función de la longitud de onda de la perovskita MAPI, comparada con otros materiales [24]. Reproducida con permiso de OSA Publishing group.

La E_g del MAPI se puede modificar fácilmente, ya sea intercambiando otros halógenos en el sitio X, o introduciendo otras moléculas en el sitio A. Debido a que el método de depósito del material es por solución, la composición puede ser modificada fácilmente al introducir cantidades controladas de diferentes halógenos. Se ha demostrado, que la E_g del material puede variar en función del contenido de Br en la perovskita MAPI desde 1.55 eV (sin contenido de Br) hasta 2.23 eV (utilizando solo Br) [25]. Con el cambio en composición, se espera un cambio en la coloración del material y un cambio en el espectro de absorción. La figura 1.9 muestra el cambio en la absorción con la composición del material. Conforme se va incrementando el contenido de Br en el material, se ve un gradual incremento en el comienzo en la absorción en función de la longitud de onda, debido a que la E_g del material se va haciendo más grande. También se observa una transición en la estructura cristalina del material, de tetragonal ($x=0$) a cúbica ($x=1$).

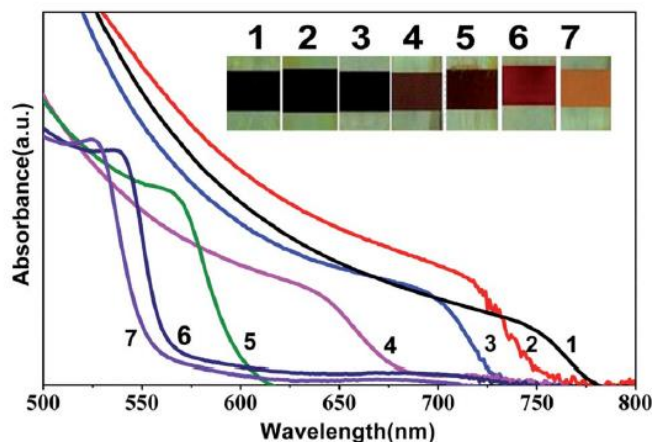


Figura 1.9: comparación en el espectro de absorción y la coloración de películas delgadas de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Br}_x\text{I}_{1-x})_3$. El caso 1 representa $x=0$, el caso 7 representa $x=1$ [25]. Reproducida con permiso de American Chemical Society.

Como ya se mencionó, el sitio A se encarga de mantener la estabilidad estructural de la perovskita. Al introducir un catión más grande en la estructura cristalina, por ejemplo, la molécula $\text{HC}(\text{NH}_2)_2^+$, modifica la estructura cristalina a una estructura cúbica, modificando la E_g a un valor de 1.43 eV. El cambio en la estructura cristalina es debido a un incremento en el factor de tolerancia, debido al incremento de tamaño del catión orgánico. El cambio en la brecha de energía se debe a la modificación en la posición del mínimo de la banda de conducción y el máximo en la banda de valencia del material [26].

1.3.4. Propiedades eléctricas

La perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ muestra una resistividad de $51 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ para muestras policristalinas, y de $6.6 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ para muestras monocristalinas [27]. La parte real de la constante dieléctrica del material es determinada mediante técnicas de elipsometría, dando un valor de $\epsilon_r = 70$. Este valor alto de la constante dieléctrica es esperado debido al comportamiento de la molécula orgánica en la estructura cristalina, además de que este valor tan alto tiene la implicación de que la conducción eléctrica del material es más iónica que electrónica [28].

Las películas delgadas poseen longitudes de difusión de electrones y huecos muy grandes, lo cual favorece la extracción de carga. Se ha determinado, que en películas

delgadas, las longitudes de difusión de electrones y huecos para la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ son de 130 nm y de 100 nm, respectivamente. Estas longitudes de difusión se deben a los tiempos de vida de los portadores de carga que son mayores a los 100 ns. Esto es consecuencia de la reducción de los defectos superficiales en el material [29]. Además, el material posee una alta movilidad de los portadores de carga. Se ha medido que las movilidades para ambos portadores de carga es cercana a $8 \text{ cm}^2 (\text{V s})^{-1}$. Este valor de movilidad es alto, comparado con otros materiales procesados por solución. La alta movilidad y longitud de difusión se debe a la baja energía de enlace del exciton, y a la alta resistencia del material a los defectos superficiales [30]. Normalmente, estos materiales son semiconductores intrínsecos, pero se puede modificar fácilmente el tipo de conductividad modificando la proporción de precursores: $\text{PbI}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$. Una proporción de 1.0, da como resultado una perovskita con conductividad tipo n y una concentración de electrones de $2.8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Si se reduce la proporción de precursores, la conductividad cambia a tipo p y la movilidad se ve reducida, debido a que se incrementa la concentración de dopantes intrínsecos que actúan como centros de dispersión. Al sintetizar el material por un método de intercalación de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ en una película de PbI_2 , se obtiene una conductividad tipo p, la cual puede convertirse a tipo n mediante tratamientos térmicos. Dicha conductividad tipo p se puede recuperar al depositar una película delgada de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ sobre el material [31].

El tipo de conductividad del material puede ser descrito mediante los defectos generados en la estructura cristalina. Dichos defectos pueden ser fácilmente controlados mediante el método de síntesis y la proporción de precursores. En condiciones donde el yodo se encuentra en exceso, las vacancias de plomo tienen una energía de formación de 2.31 eV, y forman niveles muy cercanos a la banda de valencia, con lo cual, se obtienen películas con conductividad tipo p. En condiciones donde el plomo se encuentra en exceso, las vacancias de yodo son más probables en formarse, con una energía de formación de 0.58 eV con niveles cercanos a la banda de conducción, obteniéndose una conductividad tipo n. las energías de formación de defectos que forman niveles dentro de las bandas, como I_{Pb} , I_{MA} , Pb_i y Pb_i son muy altas comparadas con las energías de formación donadoras y aceptoras ya descritas, por lo que no es muy probable encontrarlas al momento de la

síntesis. Se concluye que, debido a esto, el mecanismo de recombinación predominante es la recombinación radiativa, con lo cual se explican las grandes longitudes de difusión de los portadores de carga [32]. Las vacancias aceptoras tienen bajas energías de formación y forman niveles cercanos a la banda de valencia debido al fuerte acoplamiento en el orbital s del Pb con el orbital p del I en el estado anti enlace, debido a que dicho acoplamiento sube el máximo de la banda de valencia lo suficiente como para dejar el estado aceptor muy cerca de ella. De igual forma, los estados donadores están cerca de la banda de conducción debido a la covalencia del enlace Pb-I [32].

El mecanismo de conducción del material es una mezcla de iónico y electrónico. El mecanismo de conducción iónica explica la constante dieléctrica y la respuesta ferroeléctrica. Para explicar el mecanismo de conducción, se consideran el movimiento iónico en 3 vacancias: movimiento de I^- en el octaedro, movimiento de Pb^{2+} en la diagonal de la dirección $\langle 110 \rangle$ y el movimiento de MA^+ a otro sitio adyacente. La figura 1.10 muestra un diagrama esquemático de estos movimientos. El movimiento del ión I^- en el octaedro es el mecanismo más probable de conducción, además, el camino que sigue el ión es a lo largo del vértice del octaedro de la perovskita, así como se muestra en la figura [33]. La tabla 1.1 muestra un resumen de las energías de activación y su respectiva posición en las bandas para cada defecto considerado en el análisis.

Tabla 1.1: Resumen de parámetros de los defectos presentes en la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$

Defecto	Energía de formación (eV)	Posición en la banda
V_I	0.58	Banda de conducción
V_{Pb}	2.31	Banda de valencia
V_{MA}	0.84	Banda de valencia

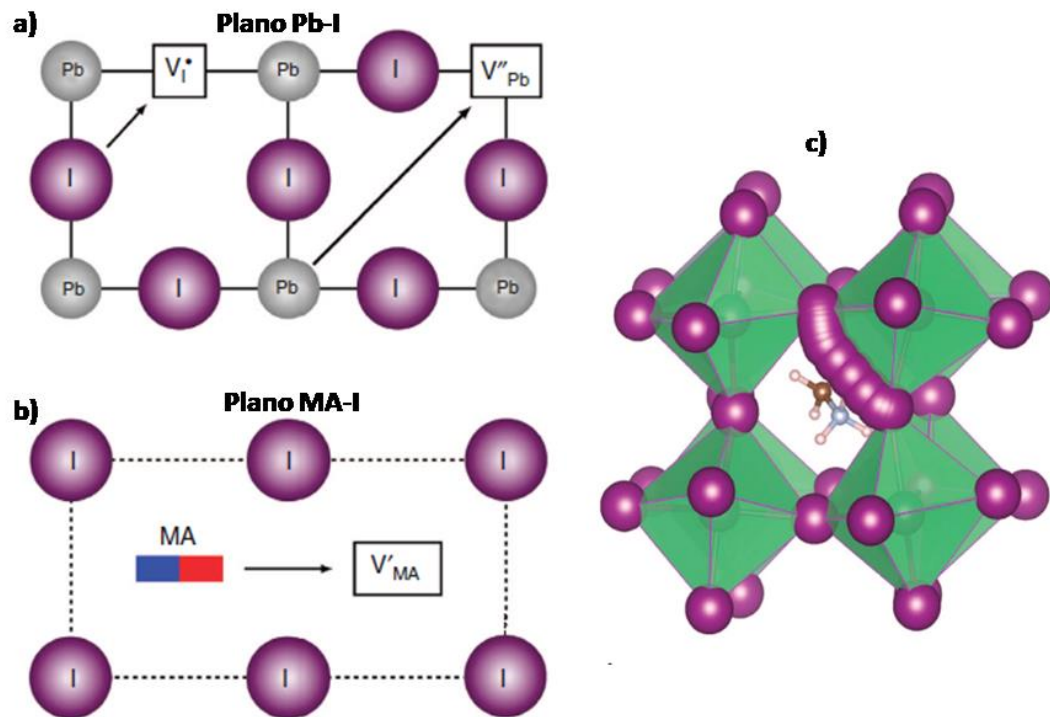


Figura 1.10: a) movimiento iónico de I^- y Pb^{2+} en el plano Pb-I, b) movimiento de MA^+ en el plano MA-I, c) movimiento real del ión I^- en el octaedro [33]. Reproducida con permiso de: C. Eames, J.M. Frost, P.R.F. Barnes, B.C. O'Regan, A. Walsh, M.S. Islam, Ionic transport in hybrid lead iodide perovskite solar cells, *Nature Communications*, 6 (2015) 7497. Springer Nature

La perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ es fotoconductiva, es decir, al iluminar la muestra, se generan pares electrón-hueco extra que pueden ser extraídos al utilizar un voltaje. La extracción de los portadores de carga fotogenerados genera un incremento en la corriente del material. En algunos casos, dicho incremento puede ser de hasta 3 órdenes de magnitud en comparación con la corriente en oscuridad [34].

1.3.5. Aplicaciones de la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$

Debido a sus excelentes propiedades ópticas y eléctricas, la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ encuentra aplicaciones no solo en el campo de celdas solares, sino en diversas áreas de los dispositivos opto electrónicos. Un ejemplo es el uso de estructuras 2 D de este material, en forma de películas de algunos nanómetros de espesor para formar nano capas. Esta manera de obtener el material, permite su aplicación en láseres ultra rápidos, debido a sus propiedades ópticas no lineales [35]. Las propiedades eléctricas, que son consecuencia de la física de sus defectos, y por ende, su composición, permiten la aplicación de esta perovskita en diodos emisores de luz (LED's por sus siglas en inglés). Diversos cambios en la composición y el espesor permiten su aplicación en fotodiodos [36]. Estas mismas características permiten su implementación en fotodetectores [37]. El material también encuentra aplicaciones en fotocátalisis, por ejemplo en la evolución de H_2 en una solución acuosa de HI [38]. Los métodos de procesamiento del material son tan flexibles, que se pueden obtener obleas de la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ de alta calidad, análogas a las obleas de Si fabricadas para opto electrónica, cuya aplicación es detectores de rayos X [39].

Todas estas propiedades explican el éxito que tiene el material como un material absorbedor, y explica también las altas eficiencias alcanzadas en poco tiempo, además de sus diversas aplicaciones en otras áreas. La siguiente sección se encargará de describir las técnicas de depósito del material, las cuales son otra de las principales ventajas que tiene este material con respecto a las otras tecnologías fotovoltaicas actuales.

1.3.6. Técnicas de depósito

Los materiales de tipo perovskita tienen una gran ventaja sobre los materiales convencionales de película delgada: estos pueden ser depositados mediante técnicas de solución, como spin coating, y obtener excelentes resultados.

Entre los métodos de depósito por solución del material se encuentran: el método de spin coating, el método de dip coating y el rocío pirolítico. En los métodos físicos se encuentra el método de evaporación térmica. A continuación, se describe brevemente cada método de depósito.

1.3.6.1. Depósito por centrifugación

El método de depósito por centrifugación, (o como se llamará a partir de este momento: spin coating), consiste en mezclar los reactivos PbI_2 y $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ en un solvente apropiado (DMF, DMSO, etc), y depositar un volumen apropiado en el sustrato para hacer el depósito de la película delgada mediante centrifugación y evaporación del solvente. Entre los parámetros que controlan el espesor y la calidad de la película se encuentran: la velocidad de giro, el tiempo que dura el depósito, la tasa de evaporación del solvente, la cual depende de la viscosidad del mismo y la concentración de los precursores [40]. El método es versátil, se puede modificar la composición del material con facilidad, además de que se puede modificar el protocolo de depósito para mejorar la morfología de las películas. Una de las principales desventajas del método es la morfología no homogénea de la película, resultante del proceso de cristalización durante la síntesis. Además, se pueden presentar cristalitas con tamaños muy variables, lo cual afecta de manera negativa a los dispositivos fotovoltaicos [41].

1.3.6.2. Método secuencial en dos pasos

El método secuencial en dos pasos (o dip coating, como se llamará a partir de este momento), consiste en hacer reaccionar una película delgada precursora de PbI_2 , al sumergirla en una solución de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ en 2-propanol. La técnica fue introducida por primera vez para su aplicación en celdas solares por Burschka y colaboradores en 2013 [42]. La estructura del dispositivo consiste en una película compacta de TiO_2 seguida de una película mesoporosa del mismo material. Sobre esta estructura se deposita la película

precursora de PbI_2 utilizando una solución de la sal disuelta en DMF a una concentración de 460 mg/mL, mantenida a 70 °C, por spin coating. Después, el electrodo se sumerge en una solución de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ en 2-propanol a una concentración de 10mg/mL, durante un tiempo determinado. Después de enjuagarlas en 2-propanol y secarlas, se deposita el material transportador de huecos spiro-MeOTAD, y se cierra el circuito con un electrodo de oro. Al depositarse sobre electrodos mesoporosos, el método ofrece la ventaja de una sensibilización eficiente debido a la infiltración del PbI_2 en el mismo, por ende, se obtiene el material puro en la mayoría de los casos [42]. Esto ofrece un control en la morfología y la calidad de la película, que no puede ser obtenido con el método de spin coating en un paso. Otra de las principales ventajas del método es que es muy versátil: se pueden modificar procesos en el protocolo para obtener películas de mejor calidad como la temperatura de las soluciones precursoras, la adición de aditivos orgánicos e inorgánicos en las soluciones, y los tipos de solventes, así como la modificación misma de la conversión a perovskita. Una de las principales desventajas del método, es la rápida reacción del material, con lo que la cristalización no se lleva a cabo de una manera controlada. Otra de las desventajas es que, al utilizar sustratos planos, por ejemplo solo películas compactas como electrodos, la conversión del material se dificulta, por lo que es normal encontrar picos del PbI_2 precursor. Actualmente, optimizando condiciones experimentales y refinando el proceso utilizando una mezcla de solventes en la solución de PbI_2 , y optimizando la temperatura del sustrato y la temperatura de la solución, se han reportado eficiencias del 19% en celdas con el absorbedor $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ depositado con el método de dos pasos, la cual es la más alta reportada con este material depositado por este método en particular [43].

1.3.6.3. Rocío pirolítico

En el método de rocío pirolítico, la solución precursora es rociada sobre el sustrato que se encuentra pre calentado a una temperatura determinada, para formar el material deseado. A diferencia de los métodos de spin coating, el espesor es controlado con la cantidad de solución precursora utilizada, con lo cual se tiene un control más preciso del espesor, además, de que dicho método es fácilmente escalable a módulos de área grande [44]. La principal desventaja es la dificultad para controlar los parámetros de depósito.

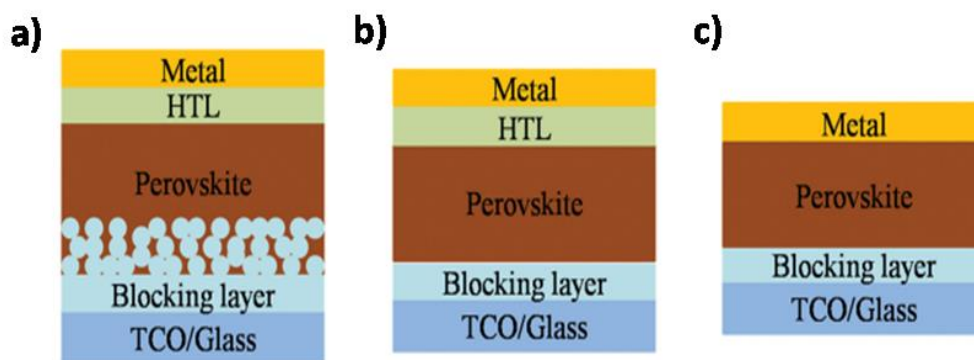
1.3.6.4. Evaporación térmica

El método de depósito físico es el de la evaporación térmica, en el cual, ambos precursores son evaporados térmicamente al aplicar altas corrientes a los recipientes donde se colocan los mismos. El método se realiza a altos vacíos, del orden de 10^{-6} Torr, para obtener la condensación del vapor en el sustrato que se encuentra a una temperatura mucho menor que la del vapor. El método ofrece películas de alta pureza y alta calidad, además de que el espesor puede ser controlado fácilmente. La principal desventaja es el alto costo de la técnica, y que muy difícilmente puede escalarse a depósitos en área grande [45].

La siguiente sección va a discutir las arquitecturas de celdas solares que se utilizan con este material.

1.4. Celdas solares

Las celdas solares basadas en perovskita cuentan con diferentes arquitecturas, es decir, la manera en la que se depositan los materiales sobre el sustrato conductivo, el cual normalmente es un vidrio transparente conductivo como óxido de estaño dopado con flúor (FTO) o óxido de indio y estaño (ITO). Las 3 arquitecturas más usadas son: la estructura mesoporosa n-i-p, la estructura planar n-i-p y la estructura sin material transportador de huecos, es decir de heterounión p-n. La figura 1.11 muestra un diagrama esquemático de dichas arquitecturas [46]. Utilizando este diagrama, se va a explicar el funcionamiento de cada una de las arquitecturas.



*Figura 1.11: diagrama esquemático de las arquitecturas de celdas solares de perovskita, a) estructura n-i-p mesoporosa; b) estructura n-i-p planar; c) estructura heterounión p-n sin transportador de huecos [46]. Reproducida con permiso: C. Zuo, H.J. Bolink, H. Han, J. Huang, D. Cahen, L. Ding, *Advances in Perovskite Solar Cells*, *Advanced Science*, 3 (2016) 1500324. Wiley Online Library.*

Estructura n-i-p mesoporosa: los materiales usados en esta arquitectura son: una capa compacta con conductividad tipo n, generalmente TiO_2 , una capa mesoporosa, que pueden ser de diversos óxidos, como TiO_2 , ZrO_2 y Al_2O_3 , cuya función es el transporte de cargas así como una plantilla para el crecimiento de la película delgada de perovskita [47]. El primer trabajo con esta configuración fue realizado por Kim y colaboradores, donde presentaron un dispositivo con 9.7% de eficiencia, con J_{sc} de 17 mA/cm^2 , V_{oc} de 0.88 V y FF de 0.67 [11]. Luego, Mamhoo y colaboradores usaron una técnica de electro depósito para obtener celdas solares de perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ con una eficiencia del 10.8%, J_{sc} de 16 mA/cm^2 , V_{oc} de 1.01 V y FF de 0.67 [48]. Actualmente, la eficiencia record con esta configuración es de 19.3% con J_{sc} de 23 mA/cm^2 , V_{oc} de 1.11 V y FF de 0.74 [49].

Estructura n-i-p planar: es una estructura análoga a la tecnología de película delgada. La arquitectura consiste en un óxido transparente conductor, un semiconductor tipo n compacto que funciona como transportador de electrones, la película delgada de perovskita absorbente, un semiconductor tipo p que es el material transportador de huecos y un contacto metálico. La ausencia de la capa mesoporosa reduce el tiempo y el costo de fabricación de los dispositivos [50]. El primer trabajo con esta configuración se

publicó en el año 2013 por Stranks y colaboradores, cuya eficiencia fue del 15% con J_{sc} de 21.5 mA/cm², V_{oc} de 1.07 V y FF de 0.67 [51]. Luego, Yang y colaboradores aumentaron la eficiencia de los dispositivos incorporando Cs en la perovskita, hasta un 21.6% con J_{sc} de 24.55 mA/cm², V_{oc} de 1.11 V y FF de 0.79 [52]. Actualmente, la eficiencia record con esta configuración es de 25.2% con J_{sc} de 25 mA/cm², V_{oc} de 1.14 V, y FF de 0.75 [53].

Unión p-n sin transportador de huecos: se logra mediante la unión de la perovskita CH₃NH₃PbI₃, que actúa como un semiconductor tipo p, con un material tipo n apropiado como TiO₂ [54], ZnO, ZnO con aditivos de óxido de grafeno [55, 56] y ZnO:Al [57].

El primer dispositivo sin material transportador de huecos (HTM) fue propuesto por Lioz Etgar y colaboradores en 2012, con la siguiente arquitectura: vidrio/FTO/TiO₂ compacto (c-TiO₂)/nano hojas de TiO₂/CH₃NH₃PbI₃/Au. La eficiencia obtenida con este dispositivo fue de 5.5%, con J_{sc} de 16.1 mA/cm², V_{oc} de 631 mV y FF de 0.57. La perovskita fue depositada por el método de spin coating en un paso [54]. Aharon y colaboradores utilizaron una película mesoporosa de TiO₂ y la perovskita depositada por el método de dos pasos. Optimizando el tiempo de espera de la solución de PbI₂ obtuvieron una celda con J_{sc} de 19 mA/cm², V_{oc} de 840 mV, FF de 0.68 y una eficiencia del 10.85% [58]. Actualmente, la eficiencia más alta reportada para las celdas solares en configuración HTM utilizando un electrodo de carbono es de 15.3% con J_{sc} de 21.3 mA/cm², V_{oc} de 0.97 V y FF de 0.7 [59].

La tabla 1.2 muestra un resumen de las eficiencias de las celdas solares para cada arquitectura con sus respectivos parámetros fotovoltaicos.

Tabla 1.2: Resumen de los parámetros fotovoltaicos descritos para cada arquitectura

Arquitectura	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	η (%)	Referencia
Vidrio/FTO/c-TiO ₂ /mp-TiO ₂ /CH ₃ NH ₃ PbI ₃ /HTM/Au	17	0.88	0.67	9.7	[11]
Vidrio/FTO/c-TiO ₂ /mp-TiO ₂ /CH ₃ NH ₃ PbI ₃ /HTM/Au	16	1.01	0.67	10.8	[48]
Vidrio/FTO/c-TiO ₂ /mp-TiO ₂ /FAMACsPb(I,Br) ₃ /HTM/Au	23	1.11	0.74	19.3	[49]
Vidrio/FTO/c-TiO ₂ /CH ₃ NH ₃ Pb(I,Cl) ₃ /HTM/Au	21.5	1.07	0.67	15	[51]
Vidrio/FTO/c-SnO ₂ /FACsPbI ₃ /HTM/Ag	24.55	1.11	0.79	21.6	[52]
Vidrio/FTO/c-TiO ₂ /FAMACsPb(I,Br) ₃ /HTM/Au	25	1.14	0.75	25.2	[53]
Vidrio/FTO/c-TiO ₂ /CH ₃ NH ₃ PbI ₃ /Au	16.1	0.63	0.57	5.5	[54]
Vidrio/FTO/c-TiO ₂ / CH ₃ NH ₃ PbI ₃ /Au	19	0.84	0.68	10.85	[58]
Vidrio/FTO/c-TiO ₂ /mp-TiO ₂ / CH ₃ NH ₃ PbI ₃ /C	21.3	0.97	0.7	15.3	[59]

1.5. Problemáticas actuales de las celdas solares de perovskita

Los científicos alrededor del mundo se han dedicado a estudiar las propiedades del material CH₃NH₃PbI₃ para su aplicación en celdas solares, tratando de obtener cada vez mejores eficiencias. Sin embargo, la tecnología ha tenido una serie de problemáticas que impiden su comercialización: la estabilidad del material al ambiente, la radiación ultra violeta y su estabilidad química no es buena, lo cual limita su comercialización. Además, el uso del plomo representa un grave riesgo a la salud y al medio ambiente. Debido a esto, aún hay mucho trabajo de investigación por realizar en las celdas solares de perovskitas, lo cual representa un área de oportunidad en el desarrollo de esta tecnología fotovoltaica.

1.5.1. Estabilidad

La perovskita CH₃NH₃PbI₃ está conformada por octaedros de [PbI₆]⁴⁻, con la molécula orgánica en los intersticios formados por la estructura de estos octaedros. La naturaleza de este catión es la de mantener la estabilidad de la estructura cristalina, por lo que se espera

que tenga un rol importante en la estabilidad del material. Al ser una molécula orgánica, la estabilidad térmica y la resistencia de la molécula a la humedad son variables a considerar durante el proceso de síntesis del material.

Mediante análisis termo gravimétrico se pueden analizar las temperaturas de descomposición de la perovskita. En atmósfera inerte, la perovskita se descompone en $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ y PbI_2 , la cual a su vez se descompone en, NH_3 , CH_3I [60]. Al hornear a 85°C , la perovskita se descompone en PbI_2 , debido al débil enlace Pb-I-Pb que existe en la dirección [001]. Para esto, la molécula CH_3NH_3 se descompone en CH_3NH_2 y HI que se subliman a fase gaseosa, sin formar hidratos de la perovskita al realizar este proceso en atmósfera inerte [61].

La perovskita no es estable en presencia de humedad, debido a la naturaleza higroscópica del catión orgánico. Dicho catión se hidroliza muy fácilmente, con lo cual el material no es resistente a condiciones de humedad relativa alta. En condiciones de HR del 80%, la perovskita se degrada completamente en PbI_2 , pasando primero por una fase meta estable hidratada de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Este proceso no es reversible, ya que uno de los productos de degradación en presencia de humedad el $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ acuoso, y dicho proceso de degradación separa estos productos, por lo que la reacción no se puede revertir [62].

La migración de iones a los contactos eléctricos es un problema importante que poseen estos materiales en condiciones de operación normales. Esto es debido al propio mecanismo de conducción eléctrica del absorbedor. Por ejemplo, en algunos dispositivos, el yodo de la perovskita difunde a través del semiconductor orgánico, hasta llegar al electrodo metálico, donde reacciona y forma una interfaz aislante que degrada severamente la eficiencia de los dispositivos. Este mecanismo de degradación es sensible a la atmósfera bajo la cual se trabaje. Por ejemplo, el efecto es más severo al trabajar los dispositivos en presencia de humedad, que de una atmósfera inerte o incluso aire seco [63].

El material transportador de huecos usado en las celdas más eficientes de perovskita es el spiro OMeTAD. Como ya se mencionó, dicho material no es estable y requiere de condiciones muy específicas de depósito para alcanzar las altas eficiencias reportadas. En

particular, el semiconductor se descompone fácilmente al iluminarse. Este proceso ocurre incluso cuando el semiconductor se encuentra en solución. El proceso de descomposición es particularmente grave en presencia de aire, y cuando la película delgada se encuentra en contacto directo con el electrodo de TiO_2 [64]. Incluso el electrodo de Au, el que normalmente se utiliza en las celdas solares más eficientes del momento, puede difundir al semiconductor orgánico. La difusión del electrodo metálico ocurre a altas temperaturas, manteniendo los dispositivos a temperaturas de $75\text{ }^\circ\text{C}$ por 7 horas, es suficiente para hacer que el Au difunda del electrodo al semiconductor orgánico. El Au difunde a través de la perovskita, hasta acumularse en la interfaz de perovskita y capa ventana, provocando sitios de recombinación que pueden impactar negativamente a la eficiencia de los dispositivos. Además, el oro puede producir estados dentro de las bandas de la perovskita, que promueven la formación de sitios de recombinación no radiativa, lo cual impactaría a las propiedades fotovoltaicas del absorbedor. Este fenómeno se observa tanto en iluminación y en oscuridad, siempre y cuando se encuentren bajo estrés térmico, y el fenómeno ocurre tanto con contactos eléctricos de oro como con plata [65].

Por último, la perovskita no es estable bajo iluminación, en especial cuando se encuentra en una atmósfera oxidante. El principal motivo es que la iluminación induce a la degradación del material en PbI_2 [66]. Otro de los principales problemas de la estabilidad, es la componente ultravioleta del espectro, sobre todo en presencia del material ventana TiO_2 ya que se produce un efecto foto catalítico, en el cual las vacancias de oxígeno ayudan a la descomposición de la perovskita [67].

Para la efectiva comercialización de las celdas solares basadas en perovskitas, se debe de mejorar la estabilidad del material. Principalmente, la estabilidad térmica y la foto estabilidad, ya que son las condiciones de envejecimiento que ocurren bajo condiciones de trabajo normales. Sin lograr la estabilidad del material bajo condiciones de trabajo normales, la comercialización de los dispositivos se volverá imposible. Para esto, diversas estrategias se han tomado en cuenta. La desventaja de la estabilidad del semiconductor orgánico puede ser evitada al quitarlo y obtener dispositivos de película delgada de unión p-n, con un semiconductor ventana de brecha de energía amplia y la perovskita como un

material absorbedor. Otras estrategias consisten en reemplazar el semiconductor orgánico con semiconductores inorgánicos como CuI [68] o Cu(SCN) [69]. La estabilidad a la humedad puede ser mejorada al incorporar cationes de cadena más larga en la perovskita [70], la incorporación de Cs en la estructura de la perovskita ha demostrado mejorar la estabilidad térmica del material [71]. Otras estrategias para mejorar la estabilidad del material es la de incorporación de aditivos orgánicos. La principal desventaja de usar aditivos orgánicos es el costo de los mismos y las condiciones de síntesis necesarias para obtener los resultados deseados.

La fotoestabilidad del material puede ser resuelta al incorporar materiales inorgánicos. Una de las opciones es usar películas delgadas de In_2S_3 como capa ventana en celdas solares de perovskita. La principal ventaja de este material es la facilidad de síntesis del mismo y las bajas temperaturas de procesamiento. Utilizando este material, se obtienen dispositivos con eficiencias de 18.22% [72]. Otro material que puede ser utilizado como capa ventana es el CdS. El CdS se ha utilizado en celdas basadas en CIGS de alta eficiencia [73]. El CdS se implementó por primera vez por Juárez-Pérez y colaboradores, obteniendo celdas de arquitectura: vidrio/FTO/CdS/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ /HTM/Au, con J_{sc} de 4.29 mA/cm², V_{oc} de 1 V, FF de 0.34 y eficiencias de 1.54%. En su estudio, no se enfocaron en la estabilidad de los dispositivos usando el CdS como capa ventana [74]. Después, en 2016, Hwang y colaboradores implementaron una capa de CdS depositada por evaporación térmica con el absorbedor de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ para fabricar dispositivos con arquitectura: vidrio/FTO/CdS/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ /HTM/Au. Obtuvieron eficiencias del 12.2%, y se evaluó la fotoestabilidad de los dispositivos, encontrando que después de una irradiación continua, se retuvo un 91% de la eficiencia inicial [75]. Liang Chu y colaboradores, lograron pasivar la superficie de nano barras de TiO_2 con una película delgada de CdS obtenida por métodos de solución, produciendo dispositivos con arquitectura: vidrio/FTO/ TiO_2 @CdS/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ /HTM/Au. Lograron obtener eficiencias del 17.71%, el cuál es el record actual con celdas basadas en CdS.

Todos estos estudios demuestran la efectividad de utilizar una capa de CdS para mejorar la eficiencia y la estabilidad de los dispositivos fotovoltaicos basados en perovskita.

La principal ventaja del CdS sobre el tradicional TiO_2 son sus propiedades optoelectrónicas superiores a las del óxido de titanio. Además, la actividad foto catalítica se ve suprimida debido a la ausencia de vacancias de oxígeno en el CdS. Otra de las ventajas principales es su facilidad de métodos de depósito, siendo los métodos de solución, la principal ventaja. La principal desventaja es la brecha de energía del material. Al tener una transición directa de 2.3 eV, se puede presentar una absorción parasítica, que reduce la corriente fotogenerada.

En esta sección, se describió la problemática de la estabilidad de los dispositivos fotovoltaicos basados en perovskita. Se presentaron algunas posibles soluciones a dicha problemática, con especial énfasis en la foto estabilidad y la estabilidad al ambiente. La estabilidad puede mejorarse al incorporar una capa de CdS como material ventana. La siguiente sección se va a encargar de describir las modificaciones del material perovskita para mejorar la eficiencia y la estabilidad, poniendo especial atención a la modificación con aditivos inorgánicos.

1.6. Modificación de la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ con materiales inorgánicos

La importancia de obtener películas de perovskita de alta calidad es imperativa para obtener dispositivos fotovoltaicos de alta eficiencia. En particular, se ha demostrado que la migración de iones se ve mitigada por los efectos de la frontera de grano [76], con lo cual es necesario tener un control en el proceso de cristalización de la perovskita, para obtener cristales de buena calidad y como consecuencia, propiedades eléctricas superiores. Una estrategia para lograr esto es mediante la modificación de la perovskita con materiales inorgánicos. Esto se logra con la incorporación directa de dichos materiales en el proceso de síntesis, ya sea en bulto, en forma de película delgada o en forma de nano materiales, para controlar la calidad de la película y sus propiedades optoelectrónicas.

Entre los materiales que se han incorporado en forma de bulto, se han utilizado sales inorgánicas. Por ejemplo sales de halogeno, y con el objetivo de lograr un dopaje del sitio A con cationes inorgánicos que ayude a la estabilidad del material. Un ejemplo de esto es el

realizado por Boophati y colaboradores, en donde, en el método de dos pasos, añadieron sales de KCl, NaCl y LiCl, en la solución de PbI_2 con el objetivo de controlar el proceso de cristalización de la película y mejorar la perovskita resultante. Al añadir las sales inorgánicas al PbI_2 se forman nanoestructuras que resultan en una morfología pasivada que ayuda a controlar las propiedades eléctricas de perovskita resultante. Encontraron que las eficiencias más altas obtenidas son para aquellas donde se utiliza KCl a una concentración del 0.75% en moles, obteniendo J_{sc} de 18.33 mA/cm^2 , V_{oc} de 1.04 V, FF de 0.74 y una eficiencia del 15.08%. Estos dispositivos son estables por 50 días, en condiciones de caja de guantes [77]. Al emplear soluciones de KCl, KBr y KI con agua en la solución de PbI_2 , Wu y colaboradores lograron obtener dispositivos con J_{sc} de 21.3 mA/cm^2 , V_{oc} de 970 mV, FF de 0.5 y una eficiencia del 13.9%, al utilizar KI al 1% en concentración molar y agua en la solución de PbI_2 . La conversión en perovskita procedió con un método de dos pasos por spin coating [78]. Li y colaboradores modificaron la interfaz del TiO_2 y de la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_{3-x}\text{I}_x$ utilizando una película delgada de CsBr en dispositivos planares n-i-p. Dicha película tiene como objetivo el mejorar la extracción de electrones del absorbedor al TiO_2 , así como de mejorar la estabilidad en irradiación ultravioleta de los dispositivos. Se encontró que los dispositivos obtuvieron J_{sc} de 20.7 mA/cm^2 , V_{oc} de 1.06 V, FF 0.75 y una eficiencia del 16.3%. Bajo irradiación ultravioleta en aire ($\lambda=365 \text{ nm}$), los dispositivos mantienen el 99% de su eficiencia inicial después de 40 min de irradiación continua [79]. Tai y colaboradores incorporaron CsI en la superficie de la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, al hacer el depósito del CsI en una solución de DMF sobre la perovskita. Encontraron que el CsI pasiva la superficie de la perovskita, y la vuelve una superficie hidrofóbica, con lo que se mejora la resistencia a la humedad del material. El CsI incrementa la brecha de energía del material de 1.6 eV a 1.72 eV. En este estudio, no se implementaron dispositivos fotovoltaicos [80].

También pueden utilizarse materiales basados en calcogenuros. Guo y colaboradores incorporaron CdS directamente en la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ con el método de spin coating, al mezclar CdCl_2 y tiourea en la solución precursora de la perovskita. Con las condiciones optimizadas de concentración de los precursores, lograron obtener morfologías más

compactas, además de que se demostró que el CdS actúa como un canal eficiente para transportar los electrones foto generados en la perovskita al electrodo. La mejor eficiencia obtenida fue de 15.2% con J_{sc} de 23.6 mA/cm², V_{oc} de 950 mV, FF de 0.68 en dispositivos con arquitectura ITO/CuInS₂/Al₂O₃/CH₃NH₃PbI₃:CdS/PCBM/Ag [81].

La estrategia de modificación interfacial utilizando películas delgadas inorgánicas o de puntos cuánticos ayuda a mejorar la eficiencia y la estabilidad. Por ejemplo, una película delgada de PbS fue depositada sobre la capa ventana TiO₂ por el método SILAR, en dispositivos con arquitectura planar por Yang y colaboradores. Esta delgada película de PbS ayuda a reducir el efecto fotocatalítico del TiO₂, además de mejorar el transporte de carga, obteniendo eficiencias del 4.92%, con J_{sc} de 6.3 mA/cm², V_{oc} de 880 mV y FF de 0.49. La estabilidad al ambiente sin encapsulación se determinó durante 96 horas. Después del tiempo de envejecimiento, las celdas con la película de PbS mantuvieron un 82% de la eficiencia inicial [82]. Existen varios trabajos en la literatura que emplean estas técnicas de incorporación de los materiales en la perovskita, la tabla 1.3 muestra un resumen de los trabajos.

Tabla 1.3: Resumen de trabajos donde se incorporan materiales inorgánicos en las celdas solares de perovskita

Arquitectura	Incorporación	Depósito de perovskita	Eficiencia	Estabilidad	Ref
Glass/FTO/mp-TiO ₂ /Sb ₂ S ₃ /MAPI/Cu(SCN)/Au	Sb ₂ S ₃ película delgada	Método en un paso por spin coating	5.03%	Temperatura ambiente. Estabilidad bajo iluminación	[83]
Glass/FTO/mp-TiO ₂ /CdS-QD/MAPI/spiro-MeOTAD/Au	CdS película delgada a partir de puntos cuánticos	Método en un paso por spin coating	10.5%	N/A	[84]
Glass/ITO/CuInS ₂ /Al ₂ O ₃ /MAPI:CdS/PCBM/Au	CuInS ₂ película delgada a partir de puntos cuánticos	Método en un paso por spin coating	14.8%	N/A	[81]
Glass/FTO/c-TiO ₂ /mp-TiO ₂ /CdS:Cd(SCN ₂ H ₄) ₂ Cl ₂ :MAPI/spiro-OMeTAD/Au	CdS:Cd(SCN ₂ H ₄) ₂ Cl ₂ incorporado en bulto	Método en un paso por spin coating	20.1%	Estabilidad al ambiente. Sin encapsular. 240 horas sin perder eficiencia	[85]
Glass/ITO/CuInS ₂ /mp-Al ₂ O ₃ /CH ₃ NH ₃ PbI ₃ :CdS/PCBM/Ag	CuInS ₂ película delgada a partir de puntos cuánticos. CdS incorporado en bulto	Método en un paso por spin coating	16.5%	N/A	[86]
Glass/FTO/c-TiO ₂ /CdS-ZnS QD/CH ₃ NH ₃ PbI ₃ /spiro MeOTAD/Ag	CdS-ZnS película elgada a partir de puntos cuánticos	Método en un paso por spin coating	13.71%	N/A	[87]
Glass/FTO/CdS QD/Cs _{0.05} (MA _{0.17} FA _{0.83}) _{0.95} Pb(I _{0.83} Br _{0.17}) ₃ /spiro OMeTAD/Au	CdS película delgada a partir de puntos cuánticos	Método en un paso por spin coating	16.5%	N/A	[88]
Glass/ITO/PEDOT:PSS/CH ₃ NH ₃ PbI _{3-x} Cl _x /PCBM:CdSe/Ag	CdSe dispersado en el PCBM	Método en un paso por spin coating	13.73%	Temperatura ambiente. Humedad relativa al	[89]

				85%. Estables por 95 horas	
Glass/FTO/c-TiO ₂ /mp- TiO ₂ /CdSe-QD/CH ₃ NH ₃ PbI ₃ /spiro OMeTAD/Au	CdSe película delgada a partir de puntos cuánticos	Método secuencial en dos pasos	15.68%	N/A	[90]
Glass/FTO/c-TiO ₂ /mp- TiO ₂ /CsPbBr ₂ I/Bi ₂ Te ₃ /spiro OMeTAD/Ag	Bi ₂ Te ₃ película delgada a partir de puntos cuánticos	Método en un paso por spin coating	11.96%	Temperatura ambiente sin encapsulación, guardadas en oscuridad. Estables por 20 días	[91]
Glass/ITO/PEDOT:PSS/MoS ₂ /CH ₃ NH ₃ PbI ₃ : MoS ₂ /PCBM/Ag	MoS ₂ en forma de película delgada a partir del bulto; incorporados en bulto	Método en un paso por spin coating	18.31%	Sin encapsular, guardadas en caja de guantes a humedad relative del 20%. Estables por 500 horas	[92]
Glass/FTO/c-TiO ₂ / CH ₃ NH ₃ PbI ₃ : SnS/spiro/Au	SnS incorporados en bulto	Método en un paso por spin coating	16.8%	N/A	[93]
Glass/ITO/SnS ₂ /FA _{0.75} MA _{0.15} CS _{0.1} PbI _{2.65} Br _{0.35} /spiro/Au	SnS ₂ película delgada	Método en un paso por spin coating	20.2%	N/A	[94]
(flexible) PEN/ITO/SnS ₂ /CH ₃ NH ₃ PbI ₃ /spiro/Au	SnS ₂ película delgada	Método en un paso por spin coating	13.2%	Temperatura ambiente. Humedad relative al 40%. Estables por 30 días	[95]
Glass/FTO/c-TiO ₂ / CH ₃ NH ₃ PbI ₃ /RGO-CZTSSe/Au	RGO-CZTSSe película delgada	Método en un paso por spin coating	10.8%	Sin encapsular. Temperatura ambiente. Guardadas al ambiente	[96]

				en oscuridad. Estables por 20 días	
Glass/ITO/SnO ₂ / CH ₃ NH ₃ PbI ₃ /CuInSe ₂ /Au	ClSe en forma de película delgada a partir de puntos cuánticos	Método en un paso por spin coating	13.72%	Estabilidad a la humedad, con humedad relative al 50%. Estables por 30 días	[97]
Glass/FTO/TiO ₂ :AgInS ₂ /perovskite/spiro/Au	AgInS ₂ incorporados en bulto	Método en un paso por spin coating	13.8%	Estabilidad por 200 días a temperature ambiente sin encapsular	[98]
Glass/FTO/ZnO/ZnS/mp-TiO ₂ /(CsMAFA)Pb(I,Br) ₃ /spiro/Au	ZnO/ZnS en forma de película delgada	Metodo secuencia en dos pasos	20.7%	Estabilidad en función del tiempo. Guardadas en caja de guantes. Estables por 200 días	[99]
Glass/FTO/c-TiO ₂ /mp-TiO ₂ /CH ₃ NH ₃ PbI ₃ /CZTS/C	CZTS en película delgada	Método en un paso por spin coating	12.53%	Estabilidad en función del tiempo, humedad relative del 30%. Estables por 200 horas	[100]
Glass/FTO/c-TiO ₂ / SZO/CH ₃ NH ₃ PbI ₃ /spiro/Au	SZO en forma de película delgada	Método en un paso por spin coating	17.81%	Estabilidad al ambiente por 1200 horas	[101]
Glass/ITO/PTAA/CH ₃ NH ₃ PbI _{2.55} Br _{0.45} /Zn ₂ SnO ₄ /P61BM/Al	Incorporación en bulto de Zn ₂ SnO ₄	Metodo secuencial en dos pasos	21.07%	Estabilidad en función del tiempo, guardadas en caja de guantes por 500 horas	[102]
Glass/ITO/c-TiO ₂ /mp- TiO ₂ /CH ₃ NH ₃ PbI ₃ :NiO/Au	NiO incorporado en bulto	Método en un paso por spin coating	12.14%	Estabilidad en función del tiempo, humedad	[103]

				relative del 40%. Estables por 90 días	
Glass/ITO/Cu ₂ O/CH ₃ NH ₃ PbI ₃ /C ₆₀ /Bphen/Ag	Cu ₂ O en película delgada	Método secuencial en dos pasos	9.64%	N/A	[104]
Glass/ITO/CH ₃ NH ₃ PbI ₃ :AgI/PCBM/Ag	AgI incorporado en bulto	Método en un paso por spin coating	16.41%	N/A	[105]
Glass/ITO/PEDOT:PSS/CH ₃ NH ₃ PbI ₃ :NaCl, KCl, LiCl/PCBM/C ₆₀ /BCP/Al	Sales incorporadas en bulto	Método en un paso por spin coating	15.08% com KCl	Estabilidad en función del tiempo. Guardadas en caja de guantes por 50 días	[77]
Glass/FTO/c-TiO ₂ /CH ₃ NH ₃ PbI ₃ :C ₂ N ₃ /spiro/Au	C ₂ N ₃ incorporado en bulto	Método secuencial por spin coating	15.8%	N/A	[106]
Glass/FTO/c-TiO ₂ -mp-TiO ₂ /CH ₃ NH ₃ PbI ₃ :C:NiS	NiS incorporado en bulto	Método en un paso por spin coating	5.2%	N/A	[107]

1.7. Hipótesis

La incorporación de películas delgadas y nanopartículas de PbS a las celdas solares de perovskita híbrida modifica la estabilidad en aire del material y sus propiedades fotovoltaicas.

1.8. Objetivo general

Desarrollar celdas solares de perovskita híbrida ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) de tipo heterounión con alta estabilidad ambiental al término de 40 días mediante incorporación de materiales inorgánicos en forma de nanopartículas de PbS.

1.8.1. Objetivos específicos

- Sintetizar y caracterizar de películas delgadas de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ por el método de dos pasos por inmersión
- Fabricar dispositivos fotovoltaicos basados en la perovskita como material absorbedor y CdS como material ventana, con arquitectura: vidrio/FTO/CdS/perovskita/C/Ag
- Estudiar el efecto de diversos tratamientos térmicos en la perovskita absorbidora y los dispositivos fotovoltaicos
- Incorporar materiales inorgánicos en forma de nanocoloides de PbS y películas delgadas de CdS a las perovskitas y los dispositivos fotovoltaicos
- Estudiar la estabilidad al ambiente de los dispositivos fotovoltaicos con materiales inorgánicos incorporados en la perovskita

En este capítulo, se presentó el marco teórico bajo el cual se desarrolla este trabajo de investigación. Se analizó el estado del arte de los dispositivos fotovoltaicos basados en la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, tanto de dispositivos de unión p-n sin material transportador de huecos, así como de la modificación del mismo con materiales inorgánicos. El siguiente capítulo se centra en la metodología experimental a utilizar para desarrollar este trabajo de investigación.

1.9. Referencias

- [1] BP Statistical Review of World Energy 2019.
- [2] Solar Radiation Devices and Collectors, in: Z. Şen (Ed.) Solar Energy Fundamentals and Modeling Techniques: Atmosphere, Environment, Climate Change and Renewable Energy, Springer London, London, 2008, pp. 239-265.
- [3] M. Edoff, Thin Film Solar Cells: Research in an Industrial Perspective, *AMBIO*, 41 (2012) 112-118.
- [4] <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>, Accesado: 11/10/20.
- [5] A. Thankappan, S. Thomas, Perovskite Photovoltaics: Basic to Advanced Concepts and Implementation, Elsevier Science, 2018.
- [6] M. Powalla, S. Paetel, D. Hariskos, R. Wuerz, F. Kessler, P. Lechner, W. Wischmann, T.M. Friedlmeier, Advances in Cost-Efficient Thin-Film Photovoltaics Based on Cu(In,Ga)Se₂, *Engineering*, 3 (2017) 445-451.
- [7] M.A. Green, Y. Hishikawa, E.D. Dunlop, D.H. Levi, J. Hohl-Ebinger, M. Yoshita, A.W.Y. Ho-Baillie, Solar cell efficiency tables (Version 53), *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 27 (2019) 3-12.
- [8] G. Tang, P. You, Q. Tai, A. Yang, J. Cao, F. Zheng, Z. Zhou, J. Zhao, P.K.L. Chan, F. Yan, Solution-Phase Epitaxial Growth of Perovskite Films on 2D Material Flakes for High-Performance Solar Cells, *Advanced Materials*, 31 (2019) 1807689.
- [9] W.E.I. Sha, X. Ren, L. Chen, W.C.H. Choy, The efficiency limit of CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cells, *Applied Physics Letters*, 106 (2015) 221104.
- [10] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka, Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells, *Journal of the American Chemical Society*, 131 (2009) 6050-6051.
- [11] H.-S. Kim, C.-R. Lee, J.-H. Im, K.-B. Lee, T. Moehl, A. Marchioro, S.-J. Moon, R. Humphry-Baker, J.-H. Yum, J.E. Moser, M. Grätzel, N.-G. Park, Lead Iodide Perovskite Sensitized All-Solid-State Submicron Thin Film Mesoscopic Solar Cell with Efficiency Exceeding 9%, *Scientific Reports*, 2 (2012) 591.
- [12] M.M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T.N. Murakami, H.J. Snaith, Efficient Hybrid Solar Cells Based on Meso-Superstructured Organometal Halide Perovskites, *Science*, 338 (2012) 643.
- [13] U. Müller, *Inorganic Structural Chemistry*, Wiley, 1993.
- [14] W. Travis, E.N.K. Glover, H. Bronstein, D.O. Scanlon, R.G. Palgrave, On the application of the tolerance factor to inorganic and hybrid halide perovskites: a revised system, *Chemical Science*, 7 (2016) 4548-4556.
- [15] T. Oku, Crystal Structures of CH₃NH₃PbI₃ and Related Perovskite Compounds Used for Solar Cells, in: L.A. Kosyachenko (Ed.) *Solar Cells - New Approaches and Reviews*, InTech, Rijeka, 2015, pp. Ch. 03.
- [16] S. Luo, W.A. Daoud, Crystal Structure Formation of CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x Perovskite, *Materials*, 9 (2016).
- [17] J. Feng, B. Xiao, Crystal Structures, Optical Properties, and Effective Mass Tensors of CH₃NH₃PbX₃ (X = I and Br) Phases Predicted from HSE06, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 5 (2014) 1278-1282.
- [18] A. Walsh, Principles of Chemical Bonding and Band Gap Engineering in Hybrid Organic-Inorganic Halide Perovskites, *The Journal of Physical Chemistry C*, 119 (2015) 5755-5760.
- [19] D.H. Cao, C.C. Stoumpos, C.D. Malliakas, M.J. Katz, O.K. Farha, J.T. Hupp, M.G. Kanatzidis, Remnant PbI₂, an unforeseen necessity in high-efficiency hybrid perovskite-based solar cells?, *APL Materials*, 2 (2014) 091101.

- [20] Z. Song, S.C. Watthage, A.B. Phillips, B.L. Tompkins, R.J. Ellingson, M.J. Heben, Impact of Processing Temperature and Composition on the Formation of Methylammonium Lead Iodide Perovskites, *Chemistry of Materials*, 27 (2015) 4612-4619.
- [21] R. Lindblad, D. Bi, B.-w. Park, J. Oscarsson, M. Gorgoi, H. Siegbahn, M. Odelius, E.M.J. Johansson, H. Rensmo, Electronic Structure of $\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Perovskite Solar Cell Interfaces, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 5 (2014) 648-653.
- [22] E. Menéndez-Proupin, P. Palacios, P. Wahnón, J.C. Conesa, Self-consistent relativistic band structure of the $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite, *Physical Review B*, 90 (2014) 045207.
- [23] N. Marinova, S. Valero, J.L. Delgado, Organic and perovskite solar cells: Working principles, materials and interfaces, *Journal of Colloid and Interface Science*, 488 (2017) 373-389.
- [24] X. Ziang, L. Shifeng, Q. Laixiang, P. Shuping, W. Wei, Y. Yu, Y. Li, C. Zhijian, W. Shufeng, D. Honglin, Y. Minghui, G.G. Qin, Refractive index and extinction coefficient of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ studied by spectroscopic ellipsometry, *Opt. Mater. Express*, 5 (2015) 29-43.
- [25] V. D'Innocenzo, A.R. Srimath Kandada, M. De Bastiani, M. Gandini, A. Petrozza, Tuning the Light Emission Properties by Band Gap Engineering in Hybrid Lead Halide Perovskite, *Journal of the American Chemical Society*, 136 (2014) 17730-17733.
- [26] F.F. Targhi, Y.S. Jalili, F. Kanjouri, MAPbI₃ and FAPbI₃ perovskites as solar cells: Case study on structural, electrical and optical properties, *Results in Physics*, 10 (2018) 616-627.
- [27] C.C. Stoumpos, C.D. Malliakas, M.G. Kanatzidis, Semiconducting Tin and Lead Iodide Perovskites with Organic Cations: Phase Transitions, High Mobilities, and Near-Infrared Photoluminescent Properties, *Inorganic Chemistry*, 52 (2013) 9019-9038.
- [28] Q. Lin, A. Armin, R.C.R. Nagiri, P.L. Burn, P. Meredith, Electro-optics of perovskite solar cells, *Nature Photonics*, 9 (2015) 106-112.
- [29] Y. Li, W. Yan, Y. Li, S. Wang, W. Wang, Z. Bian, L. Xiao, Q. Gong, Direct Observation of Long Electron-Hole Diffusion Distance in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Perovskite Thin Film, *Scientific Reports*, 5 (2015) 14485.
- [30] C. Wehrenfennig, G.E. Eperon, M.B. Johnston, H.J. Snaith, L.M. Herz, High Charge Carrier Mobilities and Lifetimes in Organolead Trihalide Perovskites, *Advanced Materials*, 26 (2014) 1584-1589.
- [31] Q. Wang, Y. Shao, H. Xie, L. Lyu, X. Liu, Y. Gao, J. Huang, Qualifying composition dependent p and n self-doping in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, *Applied Physics Letters*, 105 (2014) 163508.
- [32] W.-J. Yin, T. Shi, Y. Yan, Unusual defect physics in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite solar cell absorber, *Applied Physics Letters*, 104 (2014) 063903.
- [33] C. Eames, J.M. Frost, P.R.F. Barnes, B.C. O'Regan, A. Walsh, M.S. Islam, Ionic transport in hybrid lead iodide perovskite solar cells, *Nature Communications*, 6 (2015) 7497.
- [34] W. Huang, Y. Liu, S. Yue, L. Zhu, P. Jin, Q. Wu, Y. Zhang, S. Qu, Z. Wang, Y. Chen, Optical bandgap energy of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite studied by photoconductivity and reflectance spectroscopy, *Science China Technological Sciences*, 61 (2018) 886-892.
- [35] P. Li, Y. Chen, T. Yang, Z. Wang, H. Lin, Y. Xu, L. Li, H. Mu, B.N. Shivananju, Y. Zhang, Q. Zhang, A. Pan, S. Li, D. Tang, B. Jia, H. Zhang, Q. Bao, Two-Dimensional $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Perovskite Nanosheets for Ultrafast Pulsed Fiber Lasers, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9 (2017) 12759-12765.
- [36] S. Chaudhary, V. Yadav, C.M. Singh Negi, S.K. Gupta, Active layer thickness dependence of optoelectronic performance in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite-based planar heterojunction photodiodes, *Optical Materials*, 106 (2020) 109960.
- [37] C. Perumal Veeramalai, S. Yang, R. Zhi, M. Sulaman, M.I. Saleem, Y. Cui, Y. Tang, Y. Jiang, L. Tang, B. Zou, Solution-Processed, Self-Powered Broadband $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Photodetectors Driven by Asymmetric Electrodes, *Advanced Optical Materials*, 8 (2020) 2000215.

- [38] Y. Wu, P. Wang, X. Zhu, Q. Zhang, Z. Wang, Y. Liu, G. Zou, Y. Dai, M.-H. Whangbo, B. Huang, Composite of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ with Reduced Graphene Oxide as a Highly Efficient and Stable Visible-Light Photocatalyst for Hydrogen Evolution in Aqueous HI Solution, *Advanced Materials*, 30 (2018) 1704342.
- [39] M. Hu, S. Jia, Y. Liu, J. Cui, Y. Zhang, H. Su, S. Cao, L. Mo, D. Chu, G. Zhao, K. Zhao, Z. Yang, S.F. Liu, Large and Dense Organic–Inorganic Hybrid Perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Wafer Fabricated by One-Step Reactive Direct Wafer Production with High X-ray Sensitivity, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 12 (2020) 16592-16600.
- [40] I. Belaidi, F. Khelfaoui, N. Attaf, A. Azzizi, M.S. Aida, Solvent and Spinning Speed Effects on $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Films Deposited by Spin Coating, *physica status solidi (a)*, 216 (2019) 1900340.
- [41] M. Wang, Y. Feng, J. Bian, H. Liu, Y. Shi, A comparative study of one-step and two-step approaches for MAPbI_3 perovskite layer and its influence on the performance of mesoscopic perovskite solar cell, *Chemical Physics Letters*, 692 (2018) 44-49.
- [42] J. Burschka, N. Pellet, S.-J. Moon, R. Humphry-Baker, P. Gao, M.K. Nazeeruddin, M. Grätzel, Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells, *Nature*, 499 (2013) 316-319.
- [43] B. Li, J. Shi, J. Lu, W.L. Tan, W. Yin, J. Sun, L. Jiang, R.T. Jones, P. Pigram, C.R. McNeill, Y.-B. Cheng, J.J. Jasieniak, Facile Deposition of Mesoporous PbI_2 through DMF:DMSO Solvent Engineering for Sequentially Deposited Metal Halide Perovskites, *ACS Applied Energy Materials*, (2020).
- [44] M. Park, W. Cho, G. Lee, S.C. Hong, M.-c. Kim, J. Yoon, N. Ahn, M. Choi, Highly Reproducible Large-Area Perovskite Solar Cell Fabrication via Continuous Megasonic Spray Coating of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, *Small*, 15 (2019) 1804005.
- [45] Y. Li, X. Xu, C. Wang, C. Wang, F. Xie, J. Yang, Y. Gao, Investigation on thermal evaporated $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ thin films, *AIP Advances*, 5 (2015) 097111.
- [46] C. Zuo, H.J. Bolink, H. Han, J. Huang, D. Cahen, L. Ding, Advances in Perovskite Solar Cells, *Advanced Science*, 3 (2016) 1500324.
- [47] D. Ramirez, M. Alejandro Mejía Escobar, J.F. Montoya, F. Jaramillo, Understanding the Role of the Mesoporous Layer in the Thermal Crystallization of a Meso-Superstructured Perovskite Solar Cell, *The Journal of Physical Chemistry C*, 120 (2016) 8559-8567.
- [48] K. Mahmood, S. Sarwar, M.T. Mehran, Current status of electron transport layers in perovskite solar cells: materials and properties, *RSC Advances*, 7 (2017) 17044-17062.
- [49] J. Zhang, T. Zhang, L. Jiang, U. Bach, Y.-B. Cheng, 4-tert-Butylpyridine Free Hole Transport Materials for Efficient Perovskite Solar Cells: A New Strategy to Enhance the Environmental and Thermal Stability, *ACS Energy Letters*, 3 (2018) 1677-1682.
- [50] G.E. Eperon, V.M. Burlakov, P. Docampo, A. Goriely, H.J. Snaith, Morphological Control for High Performance, Solution-Processed Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells, *Advanced Functional Materials*, 24 (2014) 151-157.
- [51] S.D. Stranks, G.E. Eperon, G. Grancini, C. Menelaou, M.J.P. Alcocer, T. Leijtens, L.M. Herz, A. Petrozza, H.J. Snaith, Electron-Hole Diffusion Lengths Exceeding 1 Micrometer in an Organometal Trihalide Perovskite Absorber, *Science*, 342 (2013) 341.
- [52] D. Yang, R. Yang, K. Wang, C. Wu, X. Zhu, J. Feng, X. Ren, G. Fang, S. Priya, S. Liu, High efficiency planar-type perovskite solar cells with negligible hysteresis using EDTA-complexed SnO_2 , *Nature Communications*, 9 (2018) 3239.
- [53] P. Roy, N. Kumar Sinha, S. Tiwari, A. Khare, A review on perovskite solar cells: Evolution of architecture, fabrication techniques, commercialization issues and status, *Solar Energy*, 198 (2020) 665-688.

- [54] L. Etgar, P. Gao, Z. Xue, Q. Peng, A.K. Chandiran, B. Liu, M.K. Nazeeruddin, M. Grätzel, Mesoscopic $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{TiO}_2$ Heterojunction Solar Cells, *Journal of the American Chemical Society*, 134 (2012) 17396-17399.
- [55] Y. Jin, G. Chumanov, Solution-Processed Planar Perovskite Solar Cell Without a Hole Transport Layer, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7 (2015) 12015-12021.
- [56] M.I. Ahmed, Z. Hussain, M. Mujahid, A.N. Khan, S.S. Javaid, A. Habib, Low resistivity ZnO-GO electron transport layer based $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ solar cells, *AIP Advances*, 6 (2016) 065303.
- [57] H. AitDads, S. Bouzit, L. Nkhaili, A. Elkissani, A. Outzourhit, Structural, optical and electrical properties of planar mixed perovskite halides/Al-doped Zinc oxide solar cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 148 (2016) 30-33.
- [58] S. Aharon, S. Gamliel, B.E. Cohen, L. Etgar, Depletion region effect of highly efficient hole conductor free $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite solar cells, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16 (2014) 10512-10518.
- [59] Y. Wang, H. Zhao, Y. Mei, H. Liu, S. Wang, X. Li, Carbon Nanotube Bridging Method for Hole Transport Layer-Free Paintable Carbon-Based Perovskite Solar Cells, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 11 (2019) 916-923.
- [60] E.J. Juarez-Perez, Z. Hawash, S.R. Raga, L.K. Ono, Y. Qi, Thermal degradation of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite into NH_3 and CH_3I gases observed by coupled thermogravimetry–mass spectrometry analysis, *Energy & Environmental Science*, 9 (2016) 3406-3410.
- [61] Z. Fan, H. Xiao, Y. Wang, Z. Zhao, Z. Lin, H.-C. Cheng, S.-J. Lee, G. Wang, Z. Feng, W.A. Goddard, Y. Huang, X. Duan, Layer-by-Layer Degradation of Methylammonium Lead Tri-iodide Perovskite Microplates, *Joule*, 1 (2017) 548-562.
- [62] J. Zhao, B. Cai, Z. Luo, Y. Dong, Y. Zhang, H. Xu, B. Hong, Y. Yang, L. Li, W. Zhang, C. Gao, Investigation of the Hydrolysis of Perovskite Organometallic Halide $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ in Humidity Environment, *Scientific Reports*, 6 (2016) 21976.
- [63] B. Rivkin, P. Fassel, Q. Sun, A.D. Taylor, Z. Chen, Y. Vaynzof, Effect of Ion Migration-Induced Electrode Degradation on the Operational Stability of Perovskite Solar Cells, *ACS Omega*, 3 (2018) 10042-10047.
- [64] R.S. Sanchez, E. Mas-Marza, Light-induced effects on Spiro-OMeTAD films and hybrid lead halide perovskite solar cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 158 (2016) 189-194.
- [65] K. Domanski, J.-P. Correa-Baena, N. Mine, M.K. Nazeeruddin, A. Abate, M. Saliba, W. Tress, A. Hagfeldt, M. Grätzel, Not All That Glitters Is Gold: Metal-Migration-Induced Degradation in Perovskite Solar Cells, *ACS Nano*, 10 (2016) 6306-6314.
- [66] S.-W. Lee, S. Kim, S. Bae, K. Cho, T. Chung, L.E. Mundt, S. Lee, S. Park, H. Park, M.C. Schubert, S.W. Glunz, Y. Ko, Y. Jun, Y. Kang, H.-S. Lee, D. Kim, UV Degradation and Recovery of Perovskite Solar Cells, *Scientific Reports*, 6 (2016) 38150.
- [67] T. Leijtens, G.E. Eperon, S. Pathak, A. Abate, M.M. Lee, H.J. Snaith, Overcoming ultraviolet light instability of sensitized TiO_2 with meso-superstructured organometal tri-halide perovskite solar cells, *Nature Communications*, 4 (2013) 2885.
- [68] S. Gharibzadeh, B.A. Nejand, A. Moshaii, N. Mohammadian, A.H. Alizadeh, R. Mohammadpour, V. Ahmadi, A. Alizadeh, Two-Step Physical Deposition of a Compact CuI Hole-Transport Layer and the Formation of an Interfacial Species in Perovskite Solar Cells, *ChemSusChem*, 9 (2016) 1929-1937.
- [69] V.E. Madhavan, I. Zimmermann, C. Roldán-Carmona, G. Grancini, M. Buffiere, A. Belaidi, M.K. Nazeeruddin, Copper Thiocyanate Inorganic Hole-Transporting Material for High-Efficiency Perovskite Solar Cells, *ACS Energy Letters*, 1 (2016) 1112-1117.

- [70] G. Liu, H. Zheng, X. Xu, L. Zhu, A. Alsaedi, T. Hayat, X. Pan, S. Dai, Efficient solar cells with enhanced humidity and heat stability based on benzylammonium–caesium–formamidinium mixed-dimensional perovskites, *Journal of Materials Chemistry A*, 6 (2018) 18067-18074.
- [71] R.G. Niemann, L. Gouda, J. Hu, S. Tirosh, R. Gottesman, P.J. Cameron, A. Zaban, Cs+ incorporation into CH₃NH₃PbI₃ perovskite: substitution limit and stability enhancement, *Journal of Materials Chemistry A*, 4 (2016) 17819-17827.
- [72] Y. Hou, X. Chen, S. Yang, Y.L. Zhong, C. Li, H. Zhao, H.G. Yang, Low-temperature processed In₂S₃ electron transport layer for efficient hybrid perovskite solar cells, *Nano Energy*, 36 (2017) 102-109.
- [73] K. Ramanathan, M.A. Contreras, C.L. Perkins, S. Asher, F.S. Hasoon, J. Keane, D. Young, M. Romero, W. Metzger, R. Noufi, J. Ward, A. Duda, Properties of 19.2% efficiency ZnO/CdS/CuInGaSe₂ thin-film solar cells, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 11 (2003) 225-230.
- [74] E.J. Juarez-Perez, M. Wußler, F. Fabregat-Santiago, K. Lakus-Wollny, E. Mankel, T. Mayer, W. Jaegermann, I. Mora-Sero, Role of the Selective Contacts in the Performance of Lead Halide Perovskite Solar Cells, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 5 (2014) 680-685.
- [75] I. Hwang, K. Yong, Novel CdS Hole-Blocking Layer for Photostable Perovskite Solar Cells, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8 (2016) 4226-4232.
- [76] N. Phung, A. Al-Ashouri, S. Meloni, A. Mattoni, S. Albrecht, E.L. Unger, A. Merdasa, A. Abate, The Role of Grain Boundaries on Ionic Defect Migration in Metal Halide Perovskites, *Advanced Energy Materials*, n/a (2020) 1903735.
- [77] K.M. Boopathi, R. Mohan, T.-Y. Huang, W. Budiawan, M.-Y. Lin, C.-H. Lee, K.-C. Ho, C.-W. Chu, Synergistic improvements in stability and performance of lead iodide perovskite solar cells incorporating salt additives, *Journal of Materials Chemistry A*, 4 (2016) 1591-1597.
- [78] H.-T. Wu, Y.-T. Cheng, C.-C. Leu, S.-H. Wu, C.-F. Shih, Improving Two-Step Prepared CH₃NH₃PbI₃ Perovskite Solar Cells by Co-Doping Potassium Halide and Water in PbI₂ Layer, *Nanomaterials (Basel)*, 9 (2019) 666.
- [79] W. Li, W. Zhang, S. Van Reenen, R.J. Sutton, J. Fan, A.A. Haghighirad, M.B. Johnston, L. Wang, H.J. Snaith, Enhanced UV-light stability of planar heterojunction perovskite solar cells with caesium bromide interface modification, *Energy & Environmental Science*, 9 (2016) 490-498.
- [80] E.G. Tai, R.T. Wang, J.Y. Chen, G. Xu, A Water-Stable Organic-Inorganic Hybrid Perovskite for Solar Cells by Inorganic Passivation, *Crystals*, 9 (2019) 83.
- [81] M. Guo, F. Li, L. Ling, C. Chen, Electrochemical and atomic force microscopy investigations of the effect of CdS on the local electrical properties of CH₃NH₃PbI₃:CdS perovskite solar cells, *Journal of Materials Chemistry C*, 5 (2017) 12112-12120.
- [82] Y. Yang, W. Wang, Effects of incorporating PbS quantum dots in perovskite solar cells based on CH₃NH₃PbI₃, *Journal of Power Sources*, 293 (2015) 577-584.
- [83] S. Ito, S. Tanaka, K. Manabe, H. Nishino, Effects of Surface Blocking Layer of Sb₂S₃ on Nanocrystalline TiO₂ for CH₃NH₃PbI₃ Perovskite Solar Cells, *The Journal of Physical Chemistry C*, 118 (2014) 16995-17000.
- [84] S.M. Ali, S.M. Ramay, M.H. Aziz, N. ur-Rehman, M.S. AlGarawi, S.S. AlGhamd, A. Mahmood, T.S. Alkhuraiji, S. Atiq, Efficiency enhancement of perovskite solar cells by incorporation of CdS quantum dot through fast electron injection, *Organic Electronics*, 62 (2018) 21-25.
- [85] L. Zhu, C. Chen, F. Li, Z. Shen, Y. Weng, Q. Huang, M. Wang, Enhancing the efficiency and stability of perovskite solar cells by incorporating CdS and Cd(SCN₂H₄)₂Cl₂ into the CH₃NH₃PbI₃ active layer, *Journal of Materials Chemistry A*, 7 (2019) 1124-1137.

- [86] C. Chen, Y. Zhai, F. Li, F. Tan, G. Yue, W. Zhang, M. Wang, High efficiency $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3\text{:CdS}$ perovskite solar cells with CuInS_2 as the hole transporting layer, *Journal of Power Sources*, 341 (2017) 396-403.
- [87] L. Givalou, M. Antoniadou, A. Kaltzoglou, P. Falaras, High performance solid state solar cells incorporating CdS quantum dots and $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite, *Materials Today: Proceedings*, 19 (2019) 79-85.
- [88] J. Dong, J. Wu, J. Jia, L. Fan, Y. Lin, J. Lin, M. Huang, Efficient perovskite solar cells employing a simply-processed CdS electron transport layer, *Journal of Materials Chemistry C*, 5 (2017) 10023-10028.
- [89] X. Zeng, T. Zhou, C. Leng, Z. Zang, M. Wang, W. Hu, X. Tang, S. Lu, L. Fang, M. Zhou, Performance improvement of perovskite solar cells by employing a CdSe quantum dot/PCBM composite as an electron transport layer, *Journal of Materials Chemistry A*, 5 (2017) 17499-17505.
- [90] J. Qi, H. Xiong, G. Wang, H. Xie, W. Jia, Q. Zhang, Y. Li, H. Wang, High-performance solar cells with induced crystallization of perovskite by an evenly distributed CdSe quantum dots seed-mediated underlayer, *Journal of Power Sources*, 376 (2018) 46-54.
- [91] L. Fu, Y. Nie, B. Li, N. Li, B. Cao, L. Yin, Bismuth Telluride Interlayer for All-Inorganic Perovskite Solar Cells with Enhanced Efficiency and Stability, *Solar RRL*, 3 (2019) 1900233.
- [92] Z. Liu, K. Liu, F. Zhang, S.M. Jain, T. He, Y. Jiang, P. Liu, J. Yang, H. Liu, M. Yuan, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3\text{:MoS}_2$ heterostructure for stable and efficient inverted perovskite solar cell, *Solar Energy*, 195 (2020) 436-445.
- [93] J. Han, X. Yin, H. Nan, Y. Zhou, Z. Yao, J. Li, D. Oron, H. Lin, Enhancing the Performance of Perovskite Solar Cells by Hybridizing SnS Quantum Dots with $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, *Small*, 13 (2017) 1700953.
- [94] X. Zhao, S. Liu, H. Zhang, S.-Y. Chang, W. Huang, B. Zhu, Y. Shen, C. Shen, D. Wang, Y. Yang, M. Wang, 20% Efficient Perovskite Solar Cells with 2D Electron Transporting Layer, *Advanced Functional Materials*, 29 (2019) 1805168.
- [95] W. Chu, X. Li, S. Li, J. Hou, Q. Jiang, J. Yang, High-Performance Flexible Perovskite Solar Cells with a Metal Sulfide Electron Transport Layer of SnS_2 by Room-Temperature Vacuum Deposition, *ACS Applied Energy Materials*, 2 (2019) 382-388.
- [96] H. Nan, J. Han, X. Yin, Y. Zhou, Z. Yao, X. Li, H. Lin, Reduced Graphene Oxide/CZTS x Se $1-x$ Composites as a Novel Hole-Transport Functional Layer in Perovskite Solar Cells, *ChemElectroChem*, 6 (2019) 1500-1507.
- [97] J.-Y. Kim, W. Baek, S. Kim, G. Kang, I.K. Han, T. Hyeon, M. Park, Moisture proof hole transport layers based on ClSe quantum dots for highly stable and large active area perovskite solar cells, *Applied Surface Science*, 496 (2019) 143610.
- [98] A. Kaewprajak, P. Kumnorkaew, T. Sagawa, Silver–indium–sulfide quantum dots in titanium dioxide as electron transport layer for highly efficient and stable perovskite solar cells, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 30 (2019) 4041-4055.
- [99] R. Chen, J. Cao, Y. Duan, Y. Hui, T.T. Chuong, D. Ou, F. Han, F. Cheng, X. Huang, B. Wu, N. Zheng, High-Efficiency, Hysteresis-Less, UV-Stable Perovskite Solar Cells with Cascade ZnO-ZnS Electron Transport Layer, *Journal of the American Chemical Society*, 141 (2019) 541-547.
- [100] Y. Cao, H. Wu, W. Li, Z. Zhao, Z. Xiao, W. Zi, N. Cheng, J. Liu, Y. Tu, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ as an efficient hole transporting material for low temperature paintable carbon electrode based perovskite solar cells, *Organic Electronics*, 76 (2020) 105455.
- [101] A.E. Shalan, A.N. El-Shazly, M.M. Rashad, N.K. Allam, Tin–zinc-oxide nanocomposites (SZO) as promising electron transport layers for efficient and stable perovskite solar cells, *Nanoscale Advances*, 1 (2019) 2654-2662.

- [102] W. Xu, L. Zheng, T. Zhu, L. Liu, X. Gong, Bulk Heterojunction Perovskite Solar Cells Incorporated with Zn_2SnO_4 Nanoparticles as the Electron Acceptors, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 11 (2019) 34020-34029.
- [103] Y. Wang, W.-Y. Rho, H.-Y. Yang, T. Mahmoudi, S. Seo, D.-H. Lee, Y.-B. Hahn, Air-stable, hole-conductor-free high photocurrent perovskite solar cells with $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ -NiO nanoparticles composite, *Nano Energy*, 27 (2016) 535-544.
- [104] L. Liu, Q. Xi, G. Gao, W. Yang, H. Zhou, Y. Zhao, C. Wu, L. Wang, J. Xu, Cu_2O particles mediated growth of perovskite for high efficient hole-transporting-layer free solar cells in ambient conditions, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 157 (2016) 937-942.
- [105] L. Fan, S. Liu, Y. Lei, R. Qi, L. Guo, X. Yang, Q. Meng, Q. Dai, Z. Zheng, Unusually Dispersed AgI Quantum Dots For Efficient HTL-Free $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Photovoltaics, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 11 (2019) 45568-45577.
- [106] X. Wei, X. Liu, H. Liu, S. Yang, H. Zeng, F. Meng, X. Lei, J. Liu, Exfoliated graphitic carbon nitride self-recognizing $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ grain boundaries by hydrogen bonding interaction for improved perovskite solar cells, *Solar Energy*, 181 (2019) 161-168.
- [107] S. Pitchaiya, M. Natarajan, A. Santhanam, V.M. Ramakrishnan, V. Asokan, P. Palanichamy, B. Rangasamy, S. Sundaram, D. Velauthapillai, Nickel sulphide-carbon composite hole transporting material for $(\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3)$ planar heterojunction perovskite solar cell, *Materials Letters*, 221 (2018) 283-288.

Capítulo 2: Metodología y materiales

En este capítulo se dedica a describir de manera concisa la metodología experimental del depósito de películas delgadas y de los dispositivos fotovoltaicos, así como los reactivos y consumibles a utilizar durante el desarrollo de esta investigación. Se dan detalles acerca de las técnicas experimentales del depósito de cada material. Los protocolos de tratamientos térmicos son explicados. Se detallan las técnicas de caracterización utilizadas en películas delgadas y dispositivos fotovoltaicos, y en particular, se explicará que información se extrae al utilizar dichas técnicas de caracterización.

2.1. Síntesis de películas delgadas

2.1.1. Materiales

Todos los reactivos son usados conforme fueron recibidos y sin purificación. Los reactivos utilizados para la síntesis del CdS son: cloruro de cadmio hemipentahidratado ($\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$), tiourea ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$), hidróxido de amonio al 28% en peso (NH_4OH), trietanolamina acuosa ($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3$). Estos reactivos fueron comprados de Fermont.

Para la síntesis de la perovskita, se usaron los siguientes reactivos: nitrato de plomo ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$), yoduro de potasio (KI), yoduro de metilamonio ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$), dimetilformamida ($\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$), 2-propanol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$). El yoduro de metilamonio fue adquirido de Solaronix, el resto de los reactivos fue adquirido de Fermont.

Para el depósito de las películas delgadas, se utilizaron sustratos de vidrio Corning de 75 mm x 25 mm de ancho. Para el depósito de la perovskita, los sustratos se cortaron en piezas de 25 mm x 25 mm. Para el caso de las celdas solares, se utilizó un sustrato de FTO (MSE Supplies LLC, FTO-TEC7), los cuales fueron cortados en piezas de 25 mm de largo por 25 mm de ancho. Para los contactos eléctricos, se utilizó pintura de carbón y plata (SPI Supplies). La aplicación de los electrodos será descrita más adelante.

La incorporación de nanopartículas se realizó con el material PbS. Para esto, se utilizó un blanco de PbS de alta pureza (Beijing Goodwill Metal, 2 pulgadas de diámetro. ¼ de pulgada de espesor, 99.9% de pureza).

2.1.2. Técnicas de depósito de películas delgadas

Los equipos para la síntesis y el depósito de películas delgadas son descritos brevemente en esta sección. En particular, se estudia el método de *spin coating* para el depósito de la película delgada precursora de PbI_2 para la síntesis de la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ por el método secuencial en dos pasos; y el método de baño químico para el depósito de la película de CdS que es utilizada.

Para la síntesis de la película delgada de PbI_2 se utilizó un equipo de spin coating Laurel Technologies, modelo WA-400BZ & NPP/lite.

El método de spin coating consiste básicamente en hacer girar a altas velocidades el sustrato cargado con la solución deseada. Las fuerzas centrífugas hacen que se forme una película delgada que se denomina “húmeda”. La formación de esta película depende de la concentración inicial de la solución, la viscosidad, la velocidad de giro y el tiempo en el que se realiza el depósito. La película se forma debido a un gradiente de concentración en la interfaz líquido/vapor, que se genera por la evaporación del solvente durante el experimento. La figura 2.1 muestra un diagrama esquemático de este experimento [1].

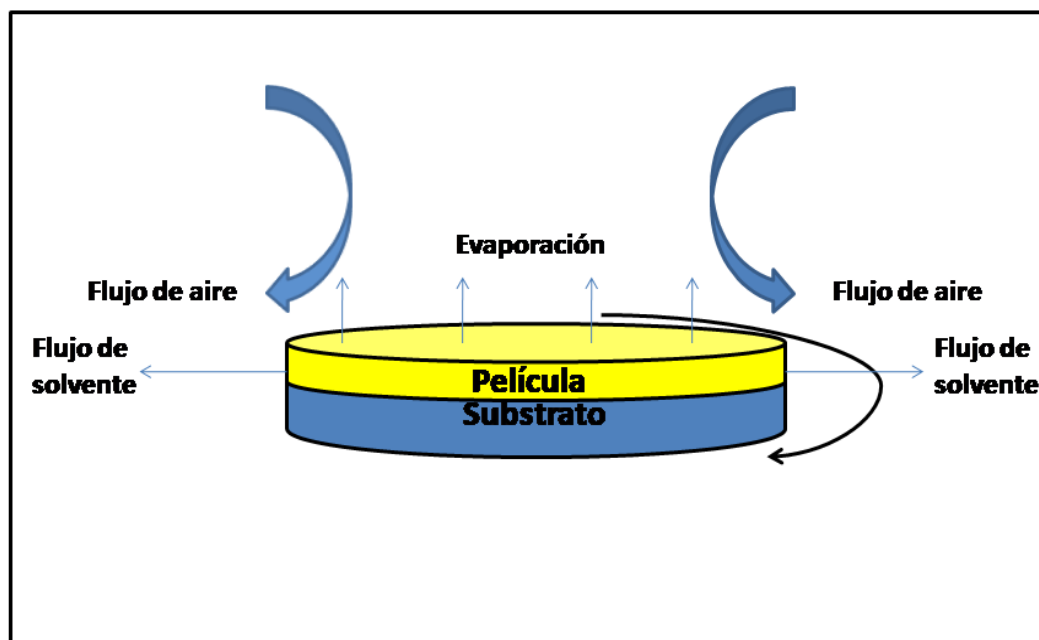


Figura 2.1: diagrama esquemático del experimento de spin coating

Ya que el experimento depende directamente de las propiedades del solvente utilizado y la concentración de la solución, un preciso control de estas variables es requerida. El espesor final de la película delgada depende de la velocidad de giro y del tiempo durante el cual se hace girar la solución. Previamente, en nuestro grupo de trabajo, se realizó un estudio del espesor de películas delgadas de PbI_2 sometidas a diferentes condiciones de velocidad de giro y tiempo de depósito. Se encontró que conforme se incrementa la velocidad y el tiempo, las películas se vuelven más delgadas [2]. Un control preciso del espesor y la morfología de las películas precursoras es necesario para obtener películas de perovskita de buena calidad, por lo que basados en nuestra experiencia previa, se seleccionaron las condiciones de depósito del experimento de spin coating para obtener las películas de perovskita de mejor calidad posible [2], [3].

Para la síntesis de películas delgadas de CdS se utilizó el método de depósito por baño químico. Dicho experimento consiste en el depósito de películas delgadas a partir de una reacción acuosa controlada, para evitar la rápida precipitación del material en bulto, y así tener una tasa de depósito controlada sobre el sustrato para formar el material en forma

de película delgada. Dicho control se logra, por ejemplo, mediante la descomposición de una molécula acomplejada catiónica, para que reaccione con las especies aniónicas y se forme el material. El control de la tasa de depósito se logra mediante la generación de iones sulfuros muy lentamente, mediante el control de la concentración de las sales precursoras, la temperatura de la solución y el pH de la misma [4]. El control del depósito es una fuerte función de la temperatura, por lo que es imperativo mantener la solución a una temperatura homogénea, para evitar gradientes térmicos que provoquen diferencias en el espesor y la calidad de la película. Esto se logra con un baño de recirculación, el cual mantiene constante la temperatura de la solución durante todo el experimento. El proceso es escalable, y puede aplicarse en sustratos de área pequeña y área grande, además de que se pueden hacer depósitos en configuración horizontal o vertical, a manera de optimizar el espacio y la solución utilizada. Otra notable ventaja del método es la obtención de películas en periodos de tiempo cortos, dependiendo del material y de las condiciones experimentales. En dado caso de no tener un sistema automático de recirculación de agua para regular la temperatura, se puede utilizar una plancha de calentamiento, siempre y cuando se asegure que la temperatura de la solución seleccionada para el experimento se mantenga constante. La figura 2.2 muestra un diagrama esquemático del experimento de baño químico.

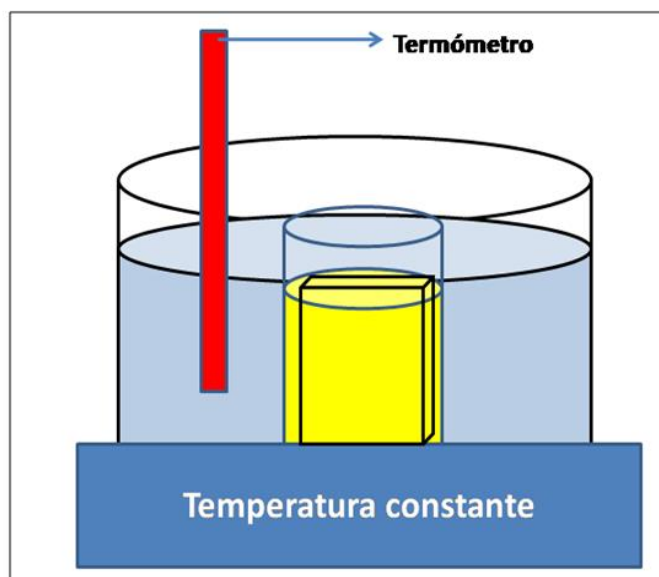


Figura 2.2: diagrama esquemático del experimento de baño químico

Estos son los equipos que serán utilizados para la síntesis de películas delgadas. La síntesis de las nanopartículas que serán utilizadas en este proyecto será descrita en la siguiente sección.

2.1.3. Síntesis de nanopartículas de PbS

La síntesis de materiales nano estructurados por ablación láser en medio líquido es una técnica novedosa que ha adquirido la atención de los investigadores en los últimos años debido a su simplicidad, la posibilidad de ser un proceso escalable, y debido a que utiliza solventes poco tóxicos. El proceso es escalable, y se pueden obtener materiales en el rango desde las micras hasta tan pequeñas como 1 nm; además, el método elimina la necesidad de usar surfactantes e intercambiador de ligandos usados normalmente en los métodos de síntesis de nano materiales, lo cual lo vuelve sumamente atractivo para su escalabilidad y su implementación como un proceso industrial [5]. Se deben utilizar láseres pulsados para este método, ya que proporcionan la suficiente potencia para provocar la fragmentación del material en bulto. Las nanopartículas resultantes dependen de la longitud de onda del láser, la fluencia del láser, la duración del pulso y la naturaleza del medio líquido. La figura 2.3 muestra un diagrama esquemático de lo que ocurre durante un experimento de

ablación láser en medio líquido. Cuando el láser interactúa con la superficie de la muestra, se forma un plasma, compuesto por especies atómicas o altamente ionizadas. Las temperaturas y presiones dentro del plasma son bastante altas, típicamente del orden de miles de grados kelvin y cientos de pascales, respectivamente. La transferencia de energía genera una delgada capa de vapor en la interfaz plasma/líquido, en esta región puede ocurrir la cristalización sólida, lo que genera aglomeraciones de átomos. La capa de vapor crece en una burbuja de cavitación, que es donde pueden ocurrir reacciones químicas entre las especies atómicas. La burbuja de cavitación eventualmente colapsa, liberando el material en forma de nanopartículas [5]. Se pueden dar procesos de fragmentación y de fusión de nanopartículas debido a la interacción del material nanoestructurado con el láser pulsado.

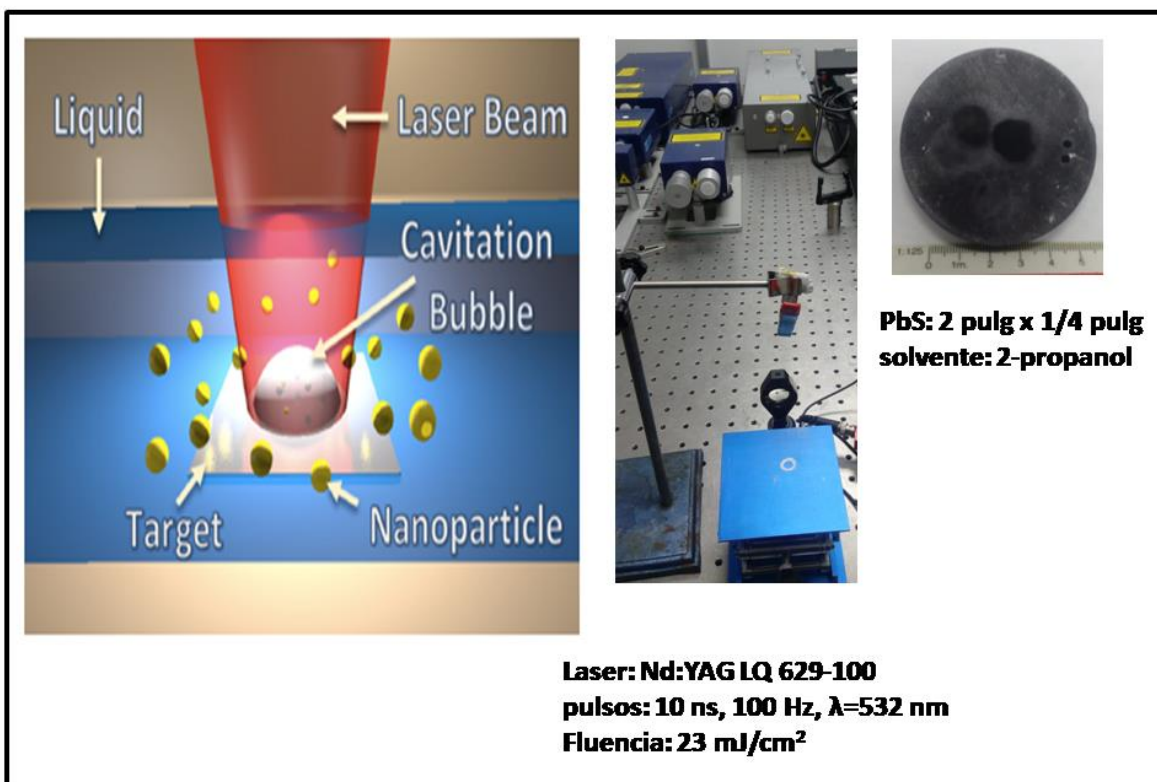


Figura 2.3: diagrama esquemático del proceso de ablación láser en medio líquido: Reproducida con permiso de la American Chemical Society [5]

En este proyecto, se utilizó el láser pulsado LQ 629-100, con una longitud de onda de 532 nm, de pulsos de 10 ns de duración con una frecuencia de 100 Hz.

En esta sección se describió de manera breve el experimento de laser pulsado para la obtención de nanopartículas. La siguiente sección va a describir los protocolos de tratamientos térmicos que se utilizarán para las películas delgadas.

2.1.4. Sistema de post tratamientos térmicos rápidos

El tratamiento térmico que se da a las películas delgadas de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ tiene como objetivo cristalizar el material, así como mejorar la morfología del material sin cambio en la composición. Usualmente, los tratamientos térmicos se hacen en planchas de calentamiento en condiciones de caja de guantes, con temperaturas que van desde los 100 °C hasta los 200 °C. Altas temperaturas de horneado pueden sinterizar los granos de la perovskita, con lo cual se podrían obtener parámetros fotovoltaicos superiores [6]. El principal problema que tiene este protocolo de tratamiento térmico es la inestabilidad térmica intrínseca del material, por lo que es de esperarse que se sufra una degradación del mismo que impacte negativamente a la eficiencia. La solución a este problema, es tener un protocolo de tratamiento térmico, en donde se logre tener el mismo efecto de crecimiento de grano sin cambios en su composición, usando altas temperaturas por periodos de tiempo muy cortos.

El sistema de tratamiento térmico rápido (RTP por sus siglas en ingles), logra el efecto deseado, al calentar a temperaturas altas con rampas muy pronunciadas, y enfriamientos igual de pronunciados. El efecto neto, es el de mantener la temperatura de tratamiento por unos cuantos minutos, o incluso menos, y lograr el mismo efecto a que si se hubiera calentado por un tiempo más prolongado. La principal aplicación del RTP es la de activar eléctricamente dopantes en la red cristalina en la tecnología de silicio. El tiempo corto es para reducir la difusión en estado sólido dentro del semiconductor. Otras aplicaciones son: la formación y el recocido de nitruros u óxidos de silicio, al regular el contenido de oxígeno o nitrógeno en la cámara de tratamientos [7].

El proceso de calentamiento se realiza con lámparas de halógeno con filamento de tungsteno. El equipo de RTP utilizado en este proyecto fue el sistema RTP Ecopia, modelo RTP: 1300. El tratamiento térmico se realizó a una presión de 10^{-3} Torr, en un rango de temperaturas de 100 °C hasta los 150 °C. Para comparar, se realizaron tratamientos térmicos en un horno de vacío convencional TM Vacuum products, Modelo: V/IG-80314. Estos tratamientos térmicos se realizaron a una presión de 10^{-3} Torr, a una temperatura de 100 °C.

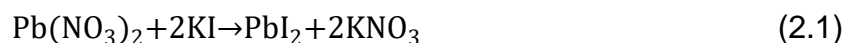
Se han descrito los reactivos y equipos utilizados para el depósito y procesamiento de películas delgadas, la siguiente sección describe la metodología experimental del depósito de las películas delgadas de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ y de CdS.

2.2. Depósito de películas delgadas

En esta sección se va a describir a manera detallada la metodología experimental para la síntesis de las películas delgadas usadas en este proyecto. Se va a detallar el proceso para depositar los materiales sobre vidrio, además de que se va a detallar la fabricación de los dispositivos fotovoltaicos.

2.2.1. Películas delgadas de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$

La síntesis de la perovskita se llevó a cabo mediante el método secuencial en dos pasos por inmersión. El depósito de la película precursora de PbI_2 utiliza una metodología ya publicada previamente en nuestro grupo de trabajo [2]: se sintetiza primero el PbI_2 al hacer reaccionar 50 mL de una solución de nitrato de plomo a 1 M en agua, con 50 mL de una solución de yoduro de potasio a 2 M en agua, para formar el precipitado de PbI_2 acorde a la siguiente reacción química:



Los polvos de yoduro de plomo son recolectados, enjuagados 3 veces con agua desionizada, filtrados y secados a 120 °C por 4 horas. Estos polvos son colocados en un recipiente apropiado y utilizados sin otro proceso de purificación. Utilizando este polvo de yoduro de plomo, se prepara una solución de 5 mL a la concentración deseada, en DMF y se calienta a 70 °C por 1 hora para asegurarse de que los polvos se disuelvan por completo en el solvente. Esta solución se mantiene a 70 °C durante todo el proceso.

Los sustratos utilizados son porta objetos de vidrio Corning de 75 mm de largo por 25 mm de ancho. Estos sustratos son cortados en piezas de 25 mm x 25 mm y son lavados en un baño de ultrasonido en una solución de agua y jabón, una solución de etanol al 95%, y agua por 10 minutos en cada solución, sucesivamente; y secados con un flujo de aire. El sustrato se coloca en el spin coater utilizando cinta adhesiva de doble cara. La solución de PbI_2 en DMF es cargada en el sustrato, usando un volumen lo suficientemente grande como para cubrir por completo la superficie del mismo. Inmediatamente, se hace el depósito por spin coating en un proceso de 3 pasos: se acelera el sustrato a 1000 r.p.m., durante 5 segundos para esparcir la solución uniformemente sobre el sustrato, luego se acelera a 4000 r.p.m., durante 30 segundos para formar la película delgada. El sustrato es retirado y se da un tratamiento térmico a 100 °C en una mufla por 1 hora para remover moléculas de solvente que puedan quedar.

Estas películas son utilizadas para convertirlas en perovskita con el método secuencial en dos pasos por inmersión. Las películas de PbI_2 son sumergidas en una solución de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ en 2-propanol a una concentración de 0.1 M durante una hora para formar la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, la película resultante es enjuagada en 2-propanol, y secada en vacío. Las muestras son después tratadas térmicamente a 100 °C por 1 hora. En este trabajo de investigación, se estudió el efecto de la concentración de PbI_2 en la perovskita, seguido del efecto del RTP en la perovskita y en la película de PbI_2 , por último, se incorporaron las nanopartículas de PbS en la perovskita modificando el método secuencial en dos pasos por inmersión. A continuación se va a describir cada set de experimentos a detalle:

1. Concentración de PbI_2 : se preparan 3 soluciones de PbI_2 en DMF a 3 concentraciones: 0.6 M, 0.8 M y 1 M. Cada set de películas precursoras es depositado a las mismas condiciones de spin coating y secadas a las mismas condiciones que ya se describieron. Las películas son convertidas en perovskita usando el método secuencial en dos pasos por inmersión a las condiciones ya descritas. Estas muestras son tratadas térmicamente en vacío a las condiciones ya descritas. A partir de este conjunto de experimentos, se selecciona la condición que mejor propiedad fotovoltaica proporcione, es decir, la condición que proporcione la mejor eficiencia, y se deja como condición estándar para el resto de los experimentos. Las muestras son nombradas: 1 M, 0.8 M y 0.6 M.
2. Tratamientos térmicos rápidos: en las muestras estándar de perovskita se realizaron RTP a 100 °C, 125 °C y 150 °C por 30 segundos cada uno. Para estudiar el tiempo del RTP, se mantuvo la temperatura a 150 °C y se varió la duración del RTP por 10 s, 20 s y 30 s. El efecto del RTP en la película de PbI_2 se estudió, tomando una película precursora de PbI_2 (condición estándar), a las siguientes temperaturas: 200 °C, 250 °C y 300 °C por 10 segundos. El efecto del tiempo se estudió tomando la temperatura de 250 °C y realizando el tratamiento por 10 s, 30 s, 45 s y 60 s. La nomenclatura de las muestras en este set de experimentos fue: 100 °C 30 s, 125 °C 30 s, 150 °C 10 s, 150 °C 20 s y 150 °C 30 s y Ref para la muestra estándar.
3. Incorporación de nanopartículas de PbS: la síntesis de nanopartículas de PbS es como sigue: el blanco de PbS puro se coloca en un vaso de precipitado que contiene un volumen de 40 mL de 2-propanol. Se utiliza el láser pulsado, usando una fluencia de láser de 23 mJ/cm² utilizando una lente para enfocar el láser. La síntesis se llevó a cabo durante 5 min, 10 min, 15 min y 20 min. Estos nanocoloides fueron utilizados como solventes para disolver $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$, y producir soluciones a una concentración de 0.1 M y convertir una película precursora de PbI_2 (condición estándar) a perovskita como ya se describió. Las muestras en este conjunto de experimentos se nombraron: 5 min, 10 min, 15

min y 20 min, de acuerdo a las condiciones del experimento de ablación láser.

La muestra estándar se denomina Ref.

La figura 2.4 muestra un diagrama esquemático de la síntesis de películas delgadas de perovskita.

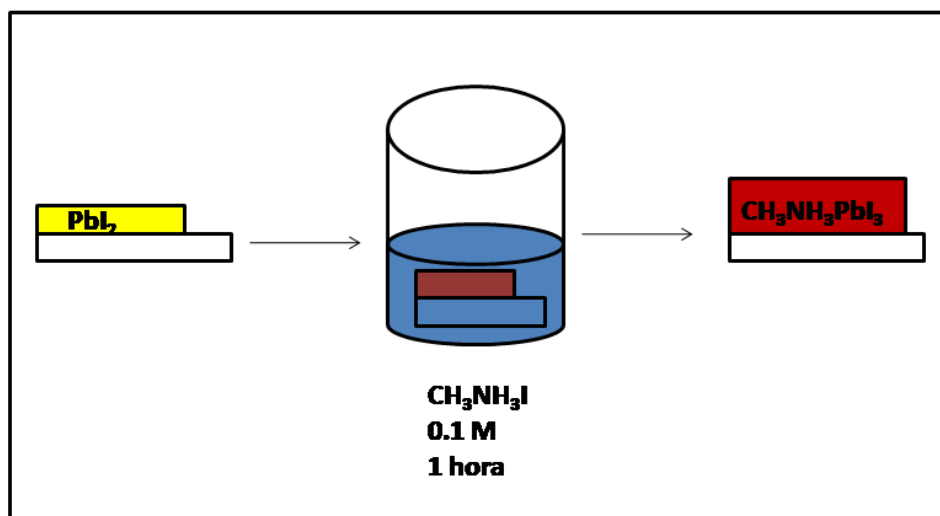


Figura 2.4: diagrama esquemático de la síntesis de la perovskita por el método secuencial en dos pasos por inmersión

2.2.2. Depósito de películas delgadas de CdS

Las películas de CdS fueron fabricadas por el método de depósito de baño químico. El experimento consiste en mezclar las siguientes soluciones en medio acuoso en orden:

1. 10 mL de $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5 \text{ H}_2\text{O}$ a 0.1 M
2. 5 mL de $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3$ al 50% en volumen
3. 10 mL de NH_4OH al 28% en peso
4. 10 mL de $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ a 1 M

Esta mezcla de reactivos se transfiere a 65 mL de agua desionizada que está a 70 °C, inmediatamente, se coloca la solución en el baño de recirculación y se colocan los sustratos a recubrir (FTO) de manera vertical. Se toma el tiempo a partir de este momento para obtener una película delgada de CdS. Tras transcurrir 20 min, los sustratos son retirados de la solución, enjuagados con abundante agua, se retira la película de la parte no

conductiva, y se secan con un flujo de aire. Estas películas son tratadas térmicamente en una mufla a 400 °C por 20 minutos en aire.

2.2.3. Fabricación de dispositivos fotovoltaicos

Los dispositivos fotovoltaicos son depositados en sustratos conductores de FTO, cortados en piezas de 25 mm x 25 mm. Los sustratos lavados en un baño de ultrasonido en una solución de agua y jabón, una solución de etanol al 95%, y agua por 10 minutos en cada solución, sucesivamente; y secados con un flujo de aire. Una vez secados, se utiliza una máscara de teflón, para recubrir 5 mm del sustrato, y se recubren con el CdS, siguiendo la metodología ya descrita. Se deposita la perovskita por los métodos ya descritos en la sección anterior, teniendo cuidado de enmascarar la parte que no se recubrió con CdS y dejando un poco de la película de CdS sin recubrir, para mostrar la diferencia entre los materiales. Una vez procesados los dispositivos, se coloca un electrodo de pintura carbón de 5 mm de ancho por 5 mm de largo utilizando una brocha. El electrodo es curado a 100 °C durante 30 minutos en vacío, y las muestras se retiran del horno cuando se enfrían a temperatura ambiente. Para finalizar el electrodo, se coloca pintura conductiva de plata de las mismas dimensiones, dejando secar la pintura antes de realizar las mediciones pertinentes. La figura 2.5 muestra un diagrama esquemático de las celdas solares, junto con una fotografía de un dispositivo terminado.

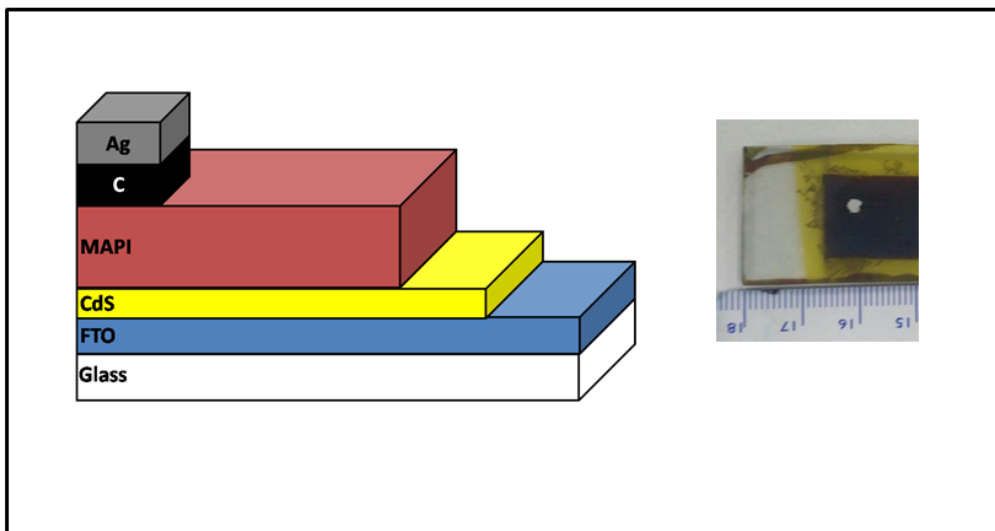


Figura 2.5: diagrama esquemático de los dispositivos y fotografía de un dispositivo terminado

En esta sección, se describieron los reactivos y consumibles a utilizar durante este proyecto de investigación, así como la metodología experimental para el procesamiento de películas delgadas y los dispositivos fotovoltaicos. La siguiente sección describe las técnicas experimentales usadas para caracterizar las películas delgadas y los dispositivos fotovoltaicos.

2.3. Técnicas de caracterización

Las técnicas de caracterización permiten evaluar la eficiencia de los dispositivos fotovoltaicos, así como determinar los factores que afectan el rendimiento de las mismas. En particular, en el caso de las películas delgadas, permiten la evaluación de la estructura cristalina, la micro estructura de los materiales, su composición química y sus propiedades ópticas y eléctricas. Esta sección se encarga de describir brevemente las técnicas de caracterización utilizadas en esta tesis de investigación, con especial énfasis en la información obtenida de las mismas y el análisis utilizado para su interpretación.

2.3.1. Caracterización de películas delgadas

La caracterización de las películas delgadas es fundamental para conocer propiedades básicas de los materiales, como sus características estructurales, su composición química, y sus propiedades optoelectrónicas. Esta sección está dedicada a describir las técnicas de caracterización utilizadas para estudiar las películas delgadas.

2.3.1.1. Difracción de Rayos X (XRD)

Es una técnica, que utiliza radiación de rayos X, de ondas coherentes y colimadas, el cual interactúa con la muestra a analizar. Si la muestra es cristalina, los rayos X son difractados por los átomos de la muestra, que funcionan como centros de dispersión. Esto se logra al irradiar la muestra con los rayos X incidentes y luego medir la intensidad y los ángulos de dispersión de los rayos X dispersados por la misma. Se grafica entonces la intensidad en función del ángulo de dispersión, obteniéndose un patrón de difracción con el cual la estructura se determina mediante el análisis de la posición del pico. La relación entre el ángulo de incidencia de rayos X, su longitud de onda y la distancia entre los planos de átomos del material está dada por la Ley de Bragg, la cual predice las direcciones en las que la difracción de rayos X sobre la muestra producen interferencias constructivas. La ley de Bragg se describe mediante la siguiente ecuación:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (2.2)$$

Dónde: d es la distancia interplanar, θ es el ángulo entre los rayos X incidentes y los planos de dispersión, λ es la longitud de onda de los rayos X y n es un número entero relacionado al máximo de intensidad [8].

El haz incidente, la normal a los planos de difracción, y el haz difractado son siempre coplanares, y el ángulo entre el haz difractado y el haz transmitido a través de la muestra es siempre 2θ . A este ángulo se le conoce como ángulo de difracción y es el que se mide usualmente durante los experimentos de difracción de rayos X.

Se puede calcular el tamaño promedio del cristalito cristalino utilizando la ecuación de Scherrer, la cual está dada por [8]:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2.3)$$

Dónde: D es el tamaño del cristalito, λ es la longitud de onda de la fuente, β es el ancho del pico (FWHM) a analizar a partir del patrón de difracción de rayos X y θ es el ángulo de Bragg.

En este trabajo, se utilizó la técnica de difracción de rayos X para determinar la estructura cristalina de los materiales PbI_2 y $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. El equipo utilizado es un difractómetro marca PANalytical, modelo Empyrean, que utiliza una fuente de radiación de Cu-K α con una longitud de onda $\lambda=1.54056 \text{ \AA}$. Los patrones adquiridos son comparados con las cartas cristalográficas existentes de la base de datos JCPDS, para la evaluación de su estructura cristalina.

2.3.1.2. Microscopia electrónica de barrido (SEM)

La microscopia electrónica de barrido (SEM por sus siglas en ingles) es una técnica utilizada para visualizar la morfología de la muestra, las fases presentes y la composición química, al utilizar un haz de electrones enfocado sobre la muestra utilizando lentes electromagnéticas. Los electrones son llevados a la muestra utilizando voltajes de aceleración que son del orden de 100 V hasta los 30 kV. Cuando los electrones interactúan con la muestra, se pueden llevar a cabo varios procesos: los electrones pueden ser retro dispersados por el núcleo del átomo, conservando la energía en el proceso; el haz de electrones puede perder parte de su energía cinética al ser transferida a los electrones de la muestra, los cuales son expulsados en forma de electrones libres, proceso que ocurre solo en la superficie de la muestra A estos electrones se les conoce como electrones secundarios; se pueden emitir rayos X característicos, que contienen información acerca de la naturaleza química de la muestra; se pueden emitir electrones Auger [9]. En esta técnica,

se utilizan los electrones secundarios para caracterizar la morfología de la superficie del material. Los rayos X característicos se generan cuando el electrón excita a un electrón de la muestra, que se encuentra en niveles internos del átomo, a un nivel de mayor energía. El hueco generado por el electrón excitado se llena con el mismo cuando se relaja a su estado base, emitiendo un fotón de energía igual a la diferencia de los niveles de energía base y excitada. La energía de dicho fotón es una huella digital del átomo desde el cual fue emitido, con lo cual puede ser utilizado para caracterizar que elementos se encuentran en la muestra. Dependiendo de la señal que se requiera analizar, diferentes tipos de detectores y ópticas son utilizadas [9].

En este trabajo, se utilizó el microscopio electrónico de barrido de emisión de campo SEM Hitachi SU8020. En algunos casos, se caracterizó químicamente las muestras con un detector de rayos X característicos.

2.3.1.3. Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS)

La composición química es determinada mediante espectroscopia de fotoelectrones de rayos X. Es una técnica de análisis superficial, que determina la composición química de las muestras, al analizar los primeros diez nanómetros de la misma. Esta técnica es capaz de distinguir los estados de oxidación de los átomos presentes en la muestra, con lo que se puede identificar fases con diferentes estados de oxidación.

La muestra es irradiada con rayos X de alta energía que son colimados. Estos interactúan con los electrones de los niveles internos de la estructura atómica, generando estados ionizando y emitiendo fotoelectrones con energía cinética la cual es igual aproximadamente a la diferencia entre la energía del fotón y la energía de enlace. El fotoelectrón es entonces detectado, y la señal es convertida a energía de enlace, que luego es graficada contra el número de fotoelectrones emitidos por segundo. Con esto, se obtiene un espectro de barrido amplio donde aparecen picos debido a la emisión de fotoelectrones que vienen a partir de estados de enlace dentro del material. La composición química se realiza al escanear el espectro en un amplio rango de energías de enlace e identificando cada pico con los elementos presentes en la muestra. La cuantificación de la composición

se logra al hacer escaneos en el elemento de interés en alta resolución de energías de enlace y luego identificando los estados de oxidación presentes. En notación espectroscópica, los picos de fotoelectrones se notan como: nl_j , donde: n es el número cuántico principal que indica el nivel de donde se extrajo el fotoelectrón, l es el número de momentum angular orbital, que indica la subcapa de donde se extrajo ($l=0$ corresponde a un sub orbital s , $l=1$ corresponde a un sub orbital p , $l=2$ corresponde a un sub orbital d , $l=3$ corresponde a un sub orbital f , sucesivamente) y j es el momentum angular total: $j = |l + s|$, donde s es el espín del electrón. Los fotoelectrones extraídos de sub orbitales s , presentan solo un pico de fotoelectrones, mientras que aquellos extraídos de sub orbitales p , d y f presentan dos picos (dobletes), ya que el electrón no apareado en dicho orbital puede tener su espín y su momentum angular orbital ya sea paralelo o anti paralelo. El tipo de enlace de los átomos tiene cambios en la energía de enlace medida, con esto, se pueden determinar los estados de oxidación presentes en las muestras. La energía de enlace exacta del electrón depende no solo del nivel atómico de donde se extrae, sino también del estado de oxidación del átomo y del ambiente químico y físico del mismo. Entonces, se pueden observar cambios en la energía de enlace en los picos de fotoelectrones comparados con los elementos en estado metálico. A esto se le conoce como cambio químico, y se pueden observar e interpretar utilizando XPS debido a la alta resolución energética de la técnica, y que el proceso de emisión de fotoelectrones es un proceso que involucra un solo electrón. Los átomos que tengan altos estados de oxidación muestran una mayor energía de enlace debido a la interacción coulombica entre el fotoelectrón y el núcleo [10].

En este trabajo, se utilizó un espectrofotómetro de fotoelectrones de rayos X Thermo Scientific K-Apha, equipado con una fuente monocromática $Al-K\alpha$ con una energía de 1486.6 eV. Los escaneos de baja resolución en un amplio rango de energía se utilizaron para determinar los elementos presentes en la muestra, después, a los elementos de interés se les hizo un espectro de alta resolución para el análisis de su estado químico.

2.3.1.4. Espectrometría de Uv-Visible

Esta técnica es una medición de la atenuación de un rayo de luz después de que pasa a través de una muestra, o después de una reflexión en la superficie de una muestra. Se puede medir la absorción, la transmisión y la reflexión en regiones que van desde el ultravioleta hasta el infrarrojo cercano del espectro electromagnético. Utilizando esta información, se puede extraer las propiedades ópticas y electrónicas del material a analizar [11]. En películas delgadas cuyo espesor es t , la transmitancia y la reflectancia están relacionadas con el coeficiente de absorción en función de la longitud de onda de acuerdo a la siguiente ecuación en la región de absorción:

$$\alpha = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{(1-R)^2}{T} \right) \quad (2.4)$$

Donde: T es la transmitancia, R es la reflectancia, α es el coeficiente de absorción y t es el espesor.

A partir del espectro de absorción, se puede extraer el valor de la brecha de energía del material al obtener la curva $Tauc$, que consiste en graficar la siguiente ecuación:

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g) \quad (2.5)$$

Donde: α es el coeficiente de absorción, $h\nu$ es la energía del fotón en eV, A es una constante, E_g es el valor de la brecha de energía y n es un número que está relacionado con el tipo de transición que presenta la brecha de energía: $n=2$ para brechas directas permitidas, $n=1/2$ para brechas indirectas permitidas y $n=2/3$ para brechas directas prohibidas. A partir de la gráfica, se extrapola la parte lineal al eje de la energía del fotón, y la intersección es el valor de la brecha de energía.

En este trabajo, se utilizó un espectrofotómetro Jasco V770. Los espectros de absorbancia, transmitancia y reflectancia se obtuvieron en el rango de 400 nm a 900 nm. Para las mediciones de absorbancia, se trazó una línea base utilizando un blanco de vidrio Corning limpio. Para la medición de reflectancia, se utilizó como línea base un espejo, que tiene 100% de reflectancia especular. Luego, la reflectancia de la muestra es la razón de comparar la luz reflejada de la muestra con respecto a la de la línea base.

2.3.1.5. Mediciones eléctricas

Para determinar las propiedades eléctricas, es necesario medir las curvas de corriente-voltaje (I-V) de los materiales, con el objetivo de obtener el valor de la conductividad. Para graficar las curvas I-V, se utiliza el método de los dos puntos para obtener la curva, aplicando un voltaje y midiendo la corriente. De acuerdo a la ley de Ohm, la resistividad del material se relaciona con la resistencia acorde a la siguiente ecuación:

$$\rho = \frac{Rbt}{l} \quad (2.6)$$

Donde: ρ es la resistividad del material, R es la resistencia obtenida a partir de la curva I-V, b es el ancho de los electrodos utilizados, l es la longitud de los electrodos utilizados y t es el espesor de la muestra[12].

Para esto, los electrodos deben de formar un contacto óhmico con el material que se desea medir. La figura 2.6 muestra un diagrama esquemático de los electrodos utilizados en el método de dos puntos. Se trazan con pintura de plata dos electrodos de 5 mm de largo, con 5 mm de separación, así como se muestra en la figura. El ancho y el largo de los electrodos debe tratar de ser igual, esto con el objetivo de evitar variaciones no sistemáticas en la resistencia del material. Con el valor de la resistividad obtenido, la conductividad σ se obtiene utilizando la siguiente ecuación:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (2.7)$$

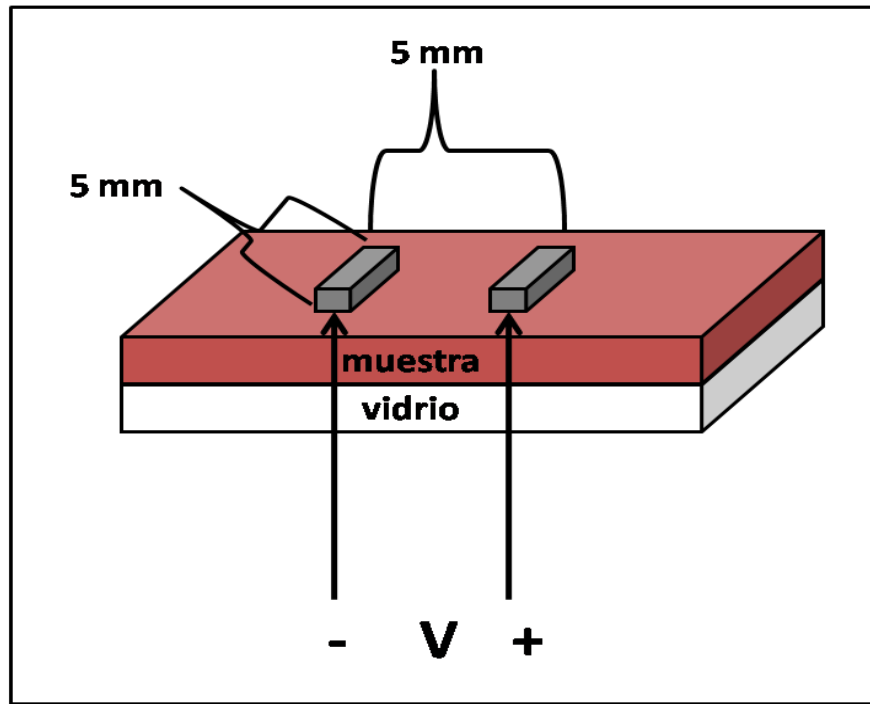


Figura 2.6: diagrama esquemático del método de medición de dos puntas para la curva I-V

El incremento de la conductividad debido a la absorción de luz se denomina fotoconductividad. Las mediciones de fotoconductividad se realizan aplicando un voltaje constante y midiendo la corriente, durante 20 segundos esta medición se realiza en oscuridad, después iluminando la muestra con un foco de 75 W durante 20 segundos, y finalmente realizando la medición en oscuridad durante otros 20 segundos.

En este proyecto, las curvas I-V y la fotoconductividad son medidas utilizando un picoamperímetro/fuente de voltaje marca Keithley Modelo 6487. Las curvas I-V fueron medidas al aplicar el voltaje entre los electrodos y midiendo simultáneamente la corriente. La resistencia es obtenida al obtener el inverso de la pendiente de la curva I-V. Para determinar si las muestras son fotoconductoras, estas son colocadas en una caja para que se encuentren completamente en oscuridad y midiendo como ya se describió utilizando el mismo equipo Keithley.

Esta sección estudió las técnicas de caracterización utilizadas para obtener la estructura, morfología, la composición y las propiedades ópticas y eléctricas de las películas delgadas utilizadas en este proyecto. La siguiente sección describe la caracterización de los dispositivos fotovoltaicos.

2.3.1.6. Medición de las curvas densidad de corriente-voltaje (J-V)

Los dispositivos ya fabricados se miden utilizando el mismo picoamperímetro/fuente de voltaje utilizado para medir las propiedades eléctricas de las películas delgadas, que está adaptado con una interfaz por computadora para realizar la medición de las curvas I-V de los dispositivos. El contacto positivo es colocado en el electrodo de Ag/C de las muestras, y el contacto negativo se coloca sobre el FTO. Se realizan dos mediciones consecutivas: una sin iluminar la celda solar, y otra iluminando la celda utilizando un simulador solar. La curva en oscuridad se espera que presente un comportamiento de tipo diodo rectificador, mientras que, a partir de la curva en iluminación, se extraen los parámetros fotovoltaicos de la celda. Para la medición en iluminación, se utiliza una máscara de 25 mm de área, que asegura que solo el electrodo se encuentre iluminado.

Para convertir las curvas I-V en curvas J-V, se divide el valor obtenido de la corriente entre el área del electrodo. La J_{sc} y la V_{oc} de las celdas se obtienen a partir de las intersecciones con el eje Y y el eje X de la curva obtenida en iluminación, respectivamente. La eficiencia y el factor de forma se obtienen a partir de la curva.

El simulador solar utilizado en este proyecto es un simulador Oriel con una intensidad de 100 mW/cm², simulando una atmósfera AM 1.5 utilizando un filtro.

2.3.1.7. Determinación de la estabilidad de los dispositivos fotovoltaicos

La estabilidad en aire de los mejores dispositivos se determinó de la siguiente manera: a partir del dispositivo que dió los mejores resultados, este se guarda en un contenedor de manera que el dispositivo este completamente protegido de la luz. Dicho contenedor se guarda a temperatura ambiente, a una HR mayor del 40%. El control de la HR no es preciso,

ya que las muestras se guardan en nuestro laboratorio, por lo que la HR es la del día. Las muestras son medidas diariamente, en intervalos de 24 horas, y los parámetros fotovoltaicos son obtenidos a partir de las curvas J-V correspondientes. La estabilidad se determina comparando la eficiencia con cada medición consecutiva.

Se ha establecido propiamente la problemática de la investigación de este proyecto. Además, la metodología experimental se ha explicado, con lo que se tienen las herramientas necesarias para desarrollar la investigación. Los capítulos siguientes se encargan de describir los resultados obtenidos, así como de dar una discusión detallada de los mismos.

2.4. Referencias

- [1] R.M. van Hardeveld, P.L.J. Gunter, L.J. van Ijzendoorn, W. Wieldraaijer, E.W. Kuipers, J.W. Niemantsverdriet, Deposition of inorganic salts from solution on flat substrates by spin-coating: theory, quantification and application to model catalysts, *Applied Surface Science*, 84 (1995) 339-346.
- [2] D. Acuña, B. Krishnan, S. Shaji, S. Sepúlveda, J.L. Menchaca, Growth and properties of lead iodide thin films by spin coating, *Bulletin of Materials Science*, 39 (2016) 1453-1460.
- [3] D.A.A. Leal, B. Krishnan, S. Shaji, D.A. Avellaneda, On the structure and physical properties of methyl ammonium lead iodide perovskite thin films by the two-step deposition method, *Materials Chemistry and Physics*, 215 (2018) 137-147.
- [4] G. Hodes, *Chemical Solution Deposition Of Semiconductor Films*, CRC Press, 2002.
- [5] D. Zhang, B. Gökce, S. Barcikowski, *Laser Synthesis and Processing of Colloids: Fundamentals and Applications*, *Chemical Reviews*, 117 (2017) 3990-4103.
- [6] B.-E. Cohen, S. Gamliel, L. Etgar, Parameters influencing the deposition of methylammonium lead halide iodide in hole conductor free perovskite-based solar cells, *APL Materials*, 2 (2014) 081502.
- [7] A.T. Fiory, Rapid Thermal Annealing, in: K.H.J. Buschow, R.W. Cahn, M.C. Flemings, B. Ilshner, E.J. Kramer, S. Mahajan, P. Veyssi re (Eds.) *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, Elsevier, Oxford, 2001, pp. 8009-8017.
- [8] B.D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*, Addison-Wesley Publishing Company, 1978.
- [9] R. Egerton, *Physical Principles of Electron Microscopy: An Introduction to TEM, SEM, and AEM*, Springer US, 2011.

[10] S. Hofmann, Auger- and X-Ray Photoelectron Spectroscopy in Materials Science: A User-Oriented Guide, Springer Berlin Heidelberg, 2012.

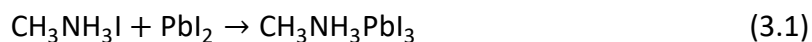
[11] E.N. Kaufmann, Characterization of materials, Wiley-Interscience, 2003.

[12] M.I. Pech-Canul, N.M. Ravindra, Semiconductors: Synthesis, Properties and Applications, Springer International Publishing, 2019.

Capítulo 3: Efecto de la concentración de PbI_2 en las propiedades de la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$

En este capítulo se estudiará el efecto de la concentración de la solución de PbI_2 en las perovskitas $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ obtenidas por el método secuencial en dos pasos por inmersión. Los efectos en su estructura, morfología, propiedades ópticas y eléctricas son estudiados, así como sus propiedades fotovoltaicas para dispositivos HTM.

Previamente en nuestro grupo de investigación, se estudiaron las condiciones de tiempo y concentración de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ en el método secuencial en dos pasos, utilizando películas de PbI_2 obtenidas por spin coating. Se encontró que la concentración juega un papel importante en la conversión del PbI_2 en perovskita depositada sobre vidrio. La concentración óptima fue de 0.1 M de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ en 2-propanol para obtener películas de alta pureza. Además, el tiempo de reacción juega un papel fundamental ya que tiempos cortos de reacción resultan en altas cantidades de PbI_2 sin reaccionar, sin importar la concentración del precursor orgánico. Además, tiempos muy prolongados resultan en la disolución de la perovskita en el solvente, por lo que un control preciso de los parámetros experimentales es necesario para obtener perovskitas de alta calidad y de alta pureza [1]. La reacción que se lleva a cabo durante el proceso de síntesis es la difusión de las moléculas de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ en la estructura cristalina del PbI_2 , de acuerdo a la siguiente ecuación:



A partir de nuestra experiencia previa con la concentración del precursor orgánico en el método secuencial en dos pasos por inmersión, comenzamos el estudio de la concentración de PbI_2 en el método [1]. La figura 3.1 es una fotografía de la película precursora de PbI_2 antes y después de convertirla en la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$.

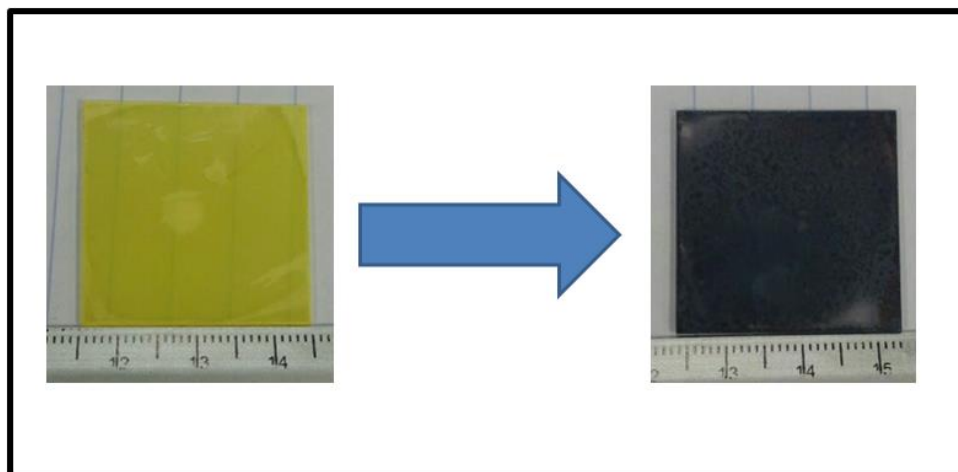


Figura 3.1: Fotografía de la película precursora de PbI_2 antes del proceso de síntesis y después de convertirla en $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$

3.1. Estructura cristalina

El estudio de la composición del PbI_2 en el método secuencial en dos pasos comienza variando la concentración como sigue: se tienen 3 muestras preparadas con las concentraciones de PbI_2 de 0.6 M, 0.8 M y 1 M. Para la caracterización estructural de la película precursora, el sustrato utilizado es FTO debido a la facilidad de depósito del material sobre este sustrato. La figura 3.2 muestra los patrones de difracción de rayos X de las películas delgadas. También se muestra los patrones de difracción del polvo de PbI_2 utilizado para la síntesis de las películas delgadas. La muestra en polvo es una muestra policristalina, presenta picos de difracción en los ángulos 2θ : 12.67° , 22.52° , 25.51° , 25.92° , 34.28° , 38.66° , 39.53° , 41.66° , 45.18° , 47.84° , 52.39° , 53.3° y 56.49° ; que corresponden a los planos cristalinos indexados a la carta JPCDS 00-007-0235, con estructura hexagonal (001), (100), (002), (101), (102), (003), (110), (111), (103), (201), (004), (202), (113), (104), (203), (211), (114) y (212), respectivamente. Para el caso de las películas delgadas, se puede apreciar que aparecen picos de difracción para los ángulos 2θ : 12.73° , 25.49° , 38.63° y 52.34° , que corresponden a los planos cristalinos de la estructura hexagonal (001), (002),

(003) y (004), respectivamente. Se puede apreciar que el pico más intenso en todas las concentraciones es el pico del plano (001), lo cual indica que, en todas las condiciones, existe una orientación preferencial en la dirección $\langle 001 \rangle$. Se puede apreciar también, que la intensidad de los picos se incrementa con el aumento de la concentración del PbI_2 en la solución utilizada. Esto puede explicarse como un incremento en el espesor del material depositado en función de la concentración del precursor. La alta cristalinidad del material depositado puede ser explicada en función del solvente utilizado. La disolución del PbI_2 depende de la coordinación con el catión Pb^{2+} y los átomos electronegativos presentes en el solvente. La DMF es un solvente polar, que contiene átomos de oxígeno electronegativos. Con solventes como el DMSO se tienen una mayor coordinación que la DMF [2]. En un estudio relacionado, Wu y colaboradores lograron retardar la cristalización de la película de PbI_2 al utilizar el solvente DMSO. Encontraron que, comparado con la DMF, el DMSO produce películas amorfas, debido a la alta estabilidad de los complejos formados con el PbI_2 [3]. En nuestro caso, las películas son altamente cristalinas, como se reporta en la literatura.

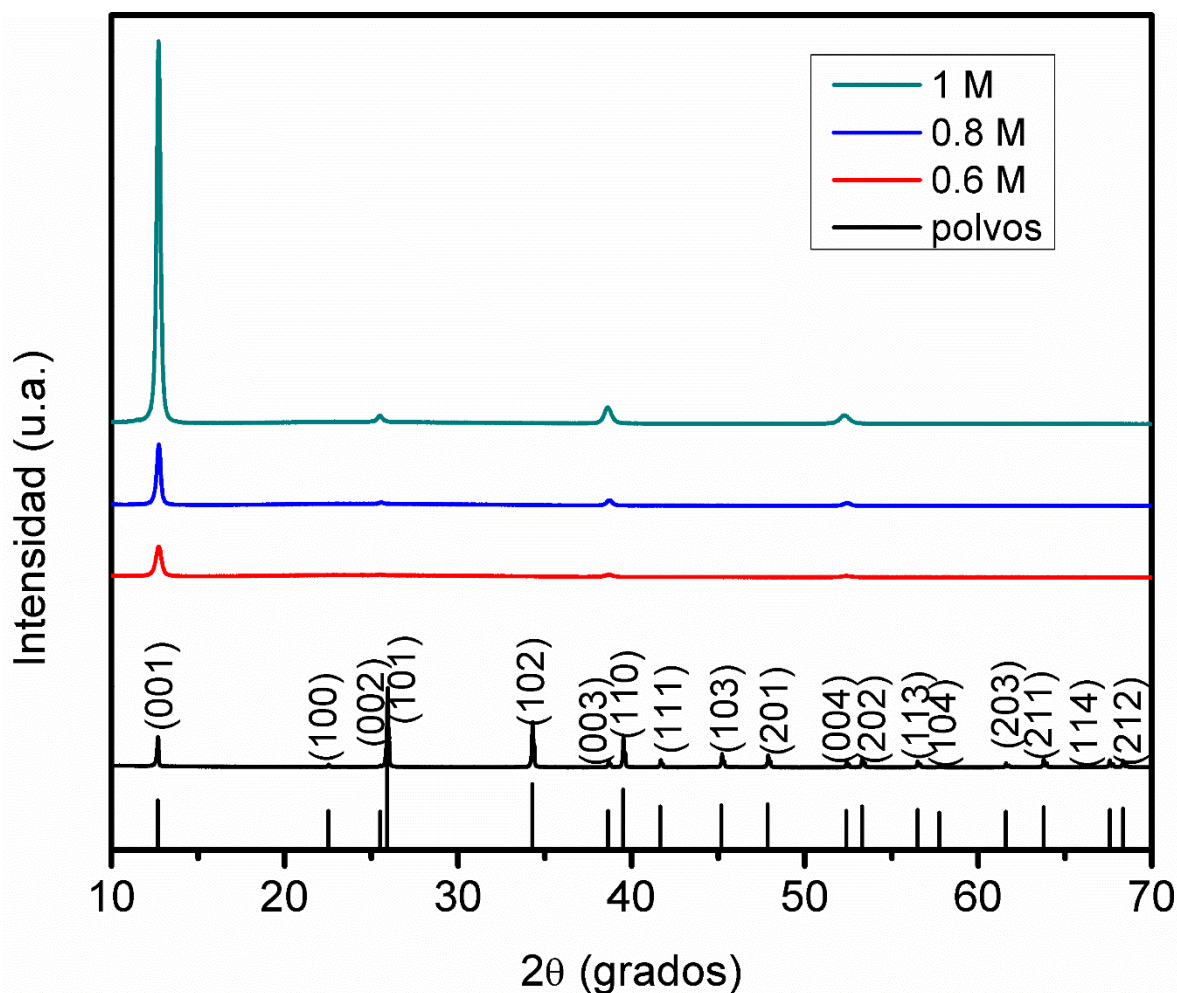


Figura 3.2: Patrón de difracción de rayos X de las películas de PbI_2 obtenidas por spin coating. Se muestra también el patrón de difracción del polvo de PbI_2 : Reproducido con permiso de Elsevier: doi.org/10.1016/j.solener.2019.05.060

La caracterización estructural de la película precursora es de suma importancia, ya que nos permite identificar fases secundarias sin reaccionar en su conversión en la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Tomando como una primera aproximación, fijar la concentración de PbI_2 en 1 M y estudiar la conversión a perovskita en función del tiempo ayuda a optimizar los parámetros experimentales. La figura 3.3 muestra los patrones de difracción de rayos X de las muestras obtenidas al hacer reaccionar la película de PbI_2 por dipping en una solución de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ en 2-propanol a una concentración de 0.1 M. Se muestra la aparición de nuevos

picos de difracción en los ángulos 2θ : 14.19° , 20.07° , 23.58° , 28.09° , 28.47° , 31.96° , 35.03° , 40.26° , 40.83° , 43.11° y 50.15° , que corresponden a los planos cristalinos (110)/(002,) (200), (211), (202), (004), (220), (310), (312), (224), (400), (314) y (404) de la perovskita tetragonal, respectivamente. Los picos de difracción se indexaron utilizando la carta JPCDS: 01-084-7607. Los picos observados en los ángulos 2θ : 12.67° , 25.6° , 34.2° y 38.8° se originan debido al PbI_2 que permanece sin reaccionar; estos picos están marcados como “*” en la figura 3.3. Los picos marcados como “+” corresponden al sustrato de FTO. Se puede apreciar que, a partir de 10 minutos de reacción, ya aparecen picos de difracción que corresponden a la fase tetragonal de la perovskita, el pico centrado en 12.67° es el pico más intenso, lo que indica una mayor presencia de PbI_2 , en comparación con la perovskita. Conforme se incrementa el tiempo de reacción, la intensidad de los picos de PbI_2 baja y la intensidad del pico más intenso de la perovskita (centrado en 14.19°) aumenta, lo que indica una formación de la perovskita a expensas de la película de PbI_2 . Se puede apreciar, que a los 60 minutos de reacción, los picos más intensos corresponden a los de la perovskita, mientras que el pico principal del PbI_2 , casi permanece indetectable.

La conversión de PbI_2 en la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ puede ser explicada como sigue: la estructura cristalina del PbI_2 es una estructura hexagonal, la cual consiste en una capa de átomos de Pb intercalada entre dos capas de átomos de I, siendo esta la unidad que se repite para reproducir la estructura cristalina. La interacción que prevalece entre estas capas de átomos, es debido a fuerzas de van der Waals, lo que provoca que se presenten diferentes politipos, es decir, la estructura cristalina está comprendida de 2 o más capas de sándwiches de I-Pb-I [4]. La simetría más comúnmente obtenida de PbI_2 en el proceso de spin coating es la 2H, que consiste en una estructura hexagonal con un apilamiento ABC: un plano de átomos I (A,) apilado con un segundo plano de átomos de Pb (B), y un plano de átomos de I (C). Es las fuerzas de van der Waals entre planos lo que facilita el proceso de conversión y la reacción con el $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$. La alta cristalinidad del PbI_2 provoca la rápida reacción con el $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$, en un proceso donde este se intercala en la estructura cristalina de la película precursora, formando una capa superficial de perovskita que ya no permite la difusión del $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ [5]. Este proceso ocurre en la interfaz sólido-líquido, así como se

evidencia por el inmediato cambio de color de amarillo (PbI_2) en café (perovskita). La capa superficial de perovskita provoca que se requieran de tiempos muy prolongados de reacción, incluso al usar vapor de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$, así como lo demostró Chen y colaboradores, tomando 2 horas obtener una fase pura [6]. El tiempo de reacción puede ser reducido al aumentar la temperatura de la solución de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ en 2-propanol. Hu y colaboradores reportaron que, al utilizar una solución a 70 °C, lograron obtener la fase pura en 45 segundos [7]. Tiempos demasiado prolongados de reacción tienen como consecuencia el desprendimiento de la película, por lo que no se estudiaron tiempos de más de una hora.

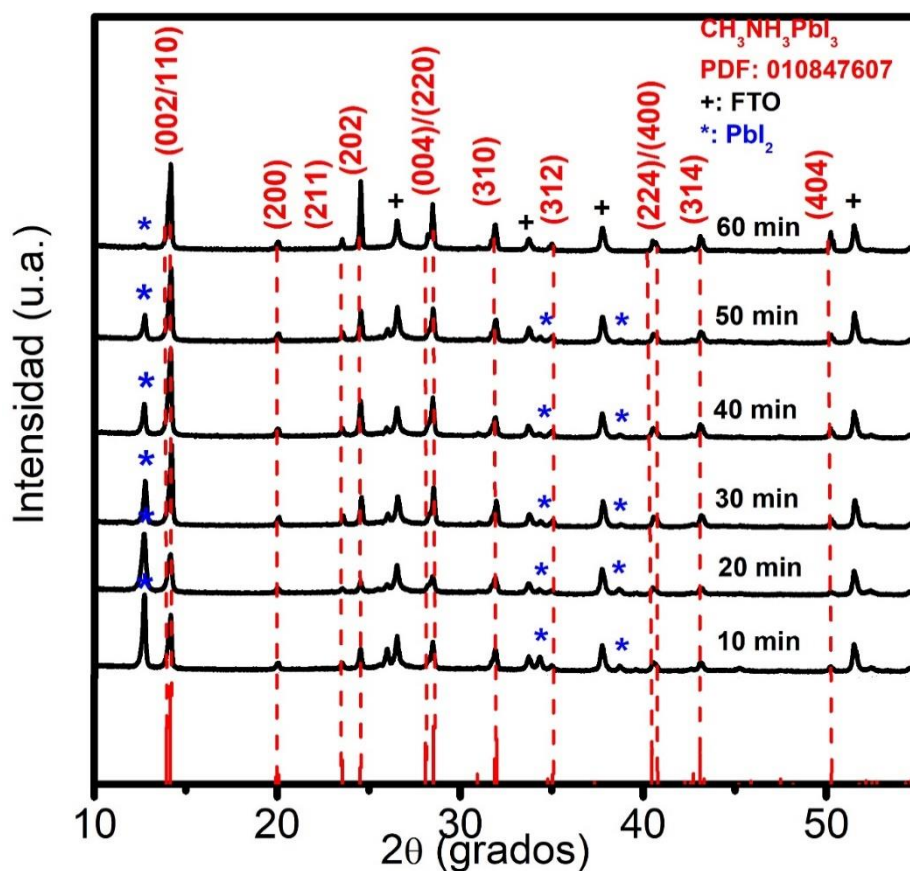


Figura 3.3: Patrón de difracción de rayos X de las muestras de perovskita obtenidas utilizando una película de PbI_2 obtenida con una solución a una concentración de 1 M, y haciéndola reaccionar por el método secuencial en dos pasos por inmersión durante un tiempo de 10 min hasta 60 min. Reproducido con permiso de Elsevier: doi.org/10.1016/j.solener.2019.05.060

Dado que a los 60 minutos de reacción se obtiene una fase pura de perovskita, se escoge este tiempo de reacción como óptimo. En la figura 3.4, se presentan los patrones de difracción de las muestras obtenidas variando la concentración de la solución de PbI_2 . Las condiciones de spin coating en todos los casos permanecen iguales, como se describió en la sección experimental en el capítulo 2. La concentración de PbI_2 se varió como sigue: 0.6 M, 0.8 M y 1 M. Se puede apreciar que los picos más intensos en los 3 casos corresponden a la fase tetragonal de la perovskita. La intensidad de los picos de la perovskita tetragonal se incrementa conforme se incrementa la concentración de PbI_2 , esto debido a un incremento en el espesor de la perovskita resultante. Es importante notar que, el PbI_2 sin reaccionar no se detecta, o su intensidad es despreciable con respecto a la perovskita en todos los casos. Se observa que, en los picos presentes en los ángulos 2θ de 14.19° y 28.48° se resuelven en dos planos cristalinos diferentes: (002/110) y (004/220), respectivamente. Esto nos indica que estos picos pueden ser resueltos como dos picos separados: $13.9^\circ/14.19^\circ$ y $28.18^\circ/28.46^\circ$, respectivamente. Esta resolución de esta familia de planos es descrita por Takeo Oku, donde indica que, la resolución de esta familia de picos es debida al tamaño del cristalito. Un tamaño de cristalito muy pequeño permite distinguir fácilmente de estos picos, mientras que, tamaños de cristales muy grandes contribuyen al ancho de los picos, incrementándolo no pudiendo distinguir entre las contribuciones de los planos cristalinos al ancho del pico total [8].

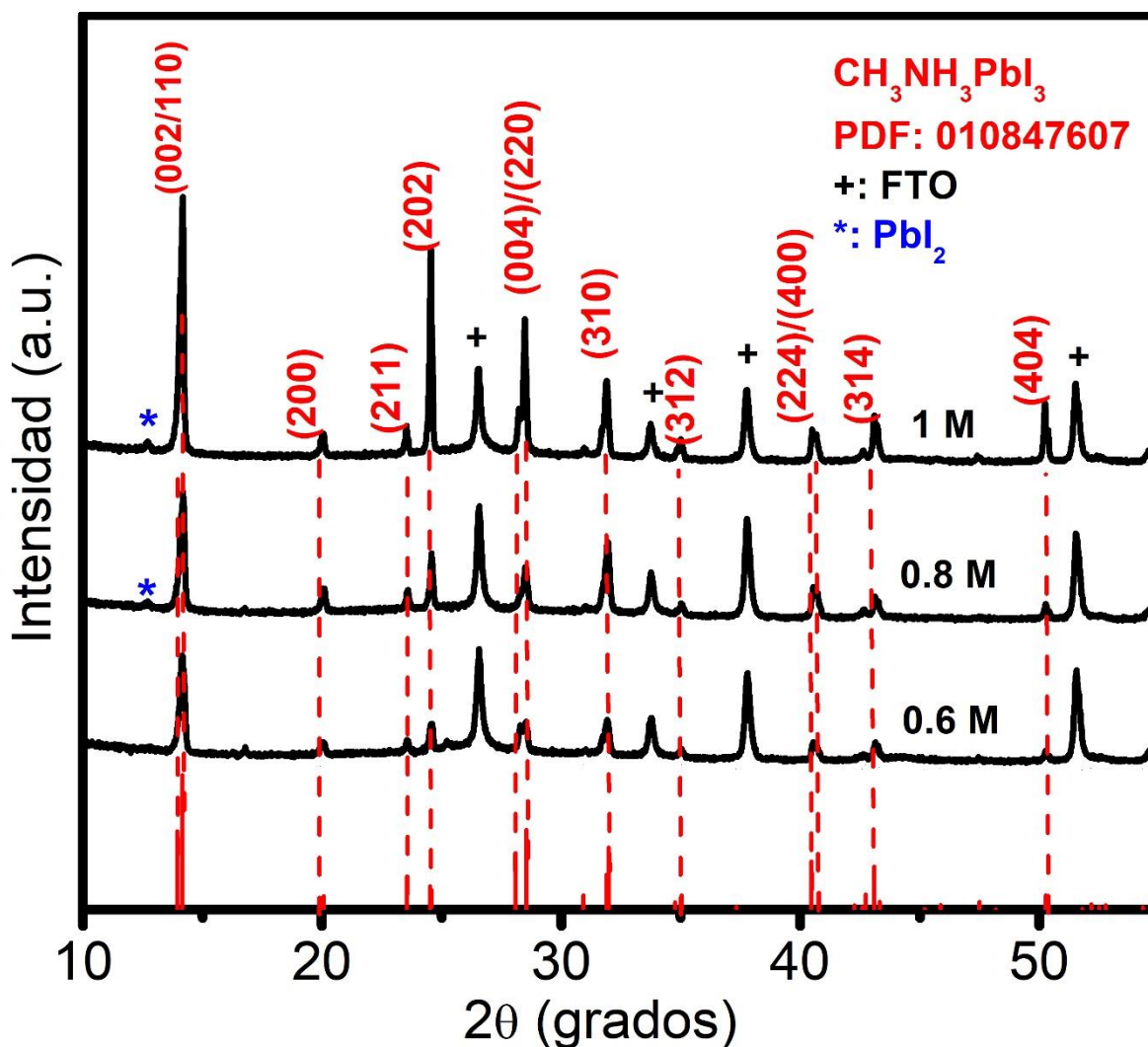


Figura 3.4: patrones de difracción de rayos X obtenidos utilizando una película de PbI_2 a partir de soluciones a concentraciones de 0.6 M, 0.8 M y 1 M, respectivamente. El tiempo de reacción en todos los casos fue 1 hora. Reproducido con permiso de Elsevier: doi.org/10.1016/j.solener.2019.05.060

El tamaño promedio de cristal fue calculado utilizando la ecuación de Scherrer. El cálculo se realizó para el conjunto de muestras obtenidas variando la concentración de PbI_2 en la película precursora. El pico que se consideró para el cálculo fue el pico más intenso, el que está centrado en el ángulo 14.19° , para el plano (110). Se obtuvo que el tamaño promedio de cristal varió aproximadamente desde los 40 nm para la muestra 0.6 M, hasta los 70 nm, para la muestra 1 M, incrementándose uniformemente conforme se incrementa la concentración de la solución de PbI_2 . Los tamaños de cristal grandes son típicos para este

método de depósito. Chen y colaboradores encontraron que se obtienen cristallitos de 65 nm al incorporar Cl en el método secuencial por spin coating [9]. Yang y colaboradores encontraron que al agregar Br, se forman granos muy grandes de perovskita [10]. Nuestra metodología permite la obtención de cristallitos grandes sin la necesidad de utilizar aditivos.

Con esto concluye el análisis estructural de las muestras obtenidas fijando la concentración de PbI_2 a 1 M, para evaluar el tiempo de reacción óptimo, y variando la concentración de la solución de PbI_2 desde 0.6 M a 1 M, manteniendo fijo el tiempo de reacción en 1 hora. Se encontró que 60 minutos de reacción es suficiente para obtener una fase pura de perovskita, y que la concentración de PbI_2 afecta la calidad cristalina de la perovskita, siendo 1 M la concentración de PbI_2 que dio los mejores resultados. La siguiente sección describe la morfología de las películas obtenidas con las condiciones donde se encontró la fase pura de perovskita (60 min) variando la concentración de PbI_2 .

3.2. Morfología

La figura 3.5 muestra la micrografía de SEM de las películas delgadas de PbI_2 precursor, así como de las perovskitas correspondientes. La figura 3.5a-c muestran las micrografías de las películas de PbI_2 obtenidas con soluciones a concentraciones de 0.6 M, 0.8 M y 1 M, respectivamente. La figura 3.5d-f muestran las micrografías de las perovskitas correspondientes. A una baja concentración de PbI_2 se forma una película que contiene muchos huecos, y que además no cubre por completo al sustrato. Esto tiene como consecuencia una película más delgada de perovskita resultante y de cristales más pequeños, así como se aprecia en la figura 3.5d. Conforme se incrementa la concentración, se va obteniendo una película precursora más uniforme, como se puede observar en la figura 3.5c, de esta manera, se pueden obtener perovskitas con granos grandes, así como se observa en la figura 3.4d-f. Las estructuras formadas por los granos de perovskita son irregulares, teniendo cristales grandes de más de 80 nm en algunos casos, así como se aprecia en la figura. Este resultado es consistente con el resultado del tamaño promedio de cristallito obtenido con la fórmula de Scherrer, en donde se ve que conforme se incrementa

la concentración de PbI_2 , aumenta el tamaño promedio de cristal en la perovskita resultante. La tendencia es igual con el tamaño de cristal observado por micrografía de SEM, en donde los granos aumentan de tamaño conforme se incrementa la concentración de PbI_2 en la película precursora.

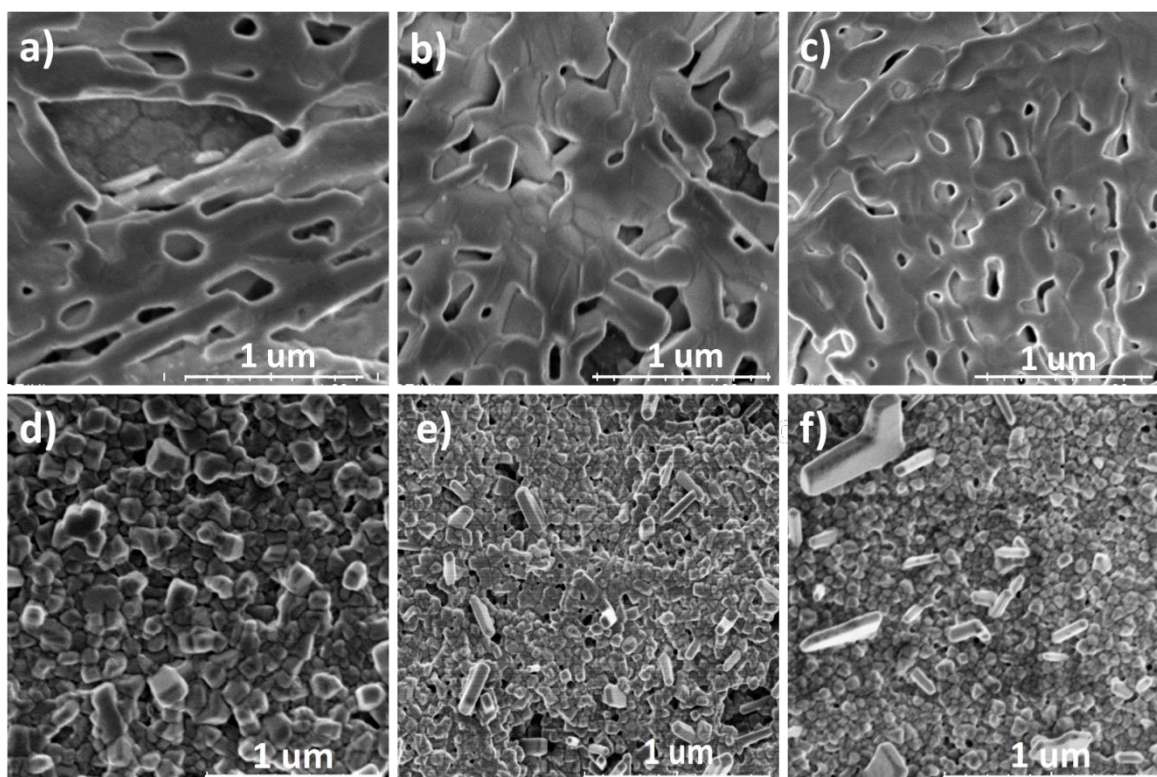


Figura 3.5: a-c) micrografía de SEM de la película de PbI_2 obtenida con solución a una concentración de 0.6 M, 0.8 M y 1 M, respectivamente; d-f) la perovskita correspondiente obtenida al hacer reaccionar cada película precursora con una solución de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ en 2-propanol a una concentración de 0.1 M durante 60 minutos. Reproducido con permiso de Elsevier: doi.org/10.1016/j.solener.2019.05.060

Las morfologías obtenidas pueden explicarse mediante el mecanismo de reacción, crecimiento y nucleación de la perovskita en el método secuencial en dos pasos por inmersión. El crecimiento y nucleación de granos de perovskita depende fuertemente de la

temperatura, además de las condiciones bajo las cuales crezca la película precursora de PbI_2 . Usualmente, la morfología de la película de PbI_2 obtenida por spin coating es de placas de material, formada debido a la evaporación del solvente utilizado y al adelgazamiento de la película durante su formación. Los sitios de nucleación de la perovskita se localizan en las fronteras de grano del PbI_2 y en sus defectos en la estructura cristalina. La superficie de PbI_2 tiene una menor energía superficial que la del soluto utilizado, por lo que esta determina la morfología final de la perovskita [11]. La estructura en capas de PbI_2 , además del tipo de enlace presente en la película precursora, facilita la inserción del $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ para formar la perovskita, lo que provoca una expansión de volumen de la estructura de octaedros compartidos por la arista (PbI_2) a una estructura compartida por el vértice. Los granos grandes de perovskita se deben a un proceso donde el grano de perovskita crece a expensas de otros granos, por lo que existe coalescencia en los mismos, lo que da como resultado un transporte de masa controlado por difusión, que provoca el crecimiento de estructuras de gran tamaño en la morfología de la perovskita [12]. El crecimiento y la morfología dependen de la concentración de la solución de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ en 2-propanol. Se ha comprobado que el tamaño de cristal y la morfología de las películas depende fuertemente de la concentración en el método secuencial por spin coating, así como lo comprobaron Kim y colaboradores, las estructuras de perovskita obtenidas a bajas concentraciones de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ son más grandes comparadas con las obtenidas a altas concentraciones, lo cual se explica debido al proceso de intercalación de la molécula orgánica en la estructura del PbI_2 . A bajas concentraciones, los sitios de nucleación de la película están localizados y muy separados entre sí, lo que provoca el crecimiento de cristales grandes. Pero a altas concentraciones, el proceso de difusión es mucho más rápido que a bajas concentraciones, por lo que se tienen más sitios de nucleación, y por lo tanto, cristales un poco más uniformes [13].

La calidad de la película precursora depende fuertemente de las propiedades reológicas de la solución utilizada y del solvente. En la literatura, los valores de la viscosidad del solvente y de la solución de PbI_2 a 1 M es de 0.82 mPa·s y 1.7 mPa·s a temperatura ambiente, respectivamente [14, 15]. De acuerdo a la ley de Einstein-Stokes, conforme la temperatura se incrementa, la viscosidad se reduce y por lo tanto existe una mejor difusión de las

partículas del precursor y de los núcleos que resulta en películas de buena calidad con granos grandes. En principio, la viscosidad de nuestra solución debería ser menor comparada a la viscosidad de la solución a temperatura ambiente. Además, la concentración se incrementa con la concentración de la solución inorgánica, lo cual puede afectar la calidad y el espesor de la película precursora. La cantidad de material depositado es proporcional a la concentración inicial de la solución, y es inversamente proporcional a la raíz cuadrada de la velocidad de depósito [16]. Nuestros resultados muestran que a mayor concentración de la solución de PbI_2 se producen películas precursoras más gruesas. Al mismo tiempo, los efectos combinados de velocidad centrífuga constante, tiempo y una menor viscosidad a 70°C mantiene la calidad de las películas precursoras, y por ende, la de las películas de perovskita.

En esta sección, se estudió y discutió la microestructura de las películas de perovskita obtenidas a partir de películas precursoras de PbI_2 sintetizadas utilizando soluciones precursoras de diferentes concentraciones. La información estructural y morfológica de las películas es fundamental para el estudio de las propiedades ópticas y eléctricas, pero aún se requiere información acerca de su composición química. La siguiente sección describe a detalle la composición química de las películas de perovskita estudiadas bajo estas condiciones.

3.3. Composición química

La composición química de la superficie de las películas fue obtenida mediante XPS. Una primera aproximación, es detectar los elementos presentes en la superficie de las muestras, mediante los espectros de amplio barrido de energía, para luego analizar los picos en alta resolución de energía de enlace para determinar los estados de oxidación de cada uno de los elementos de interés. El análisis del espectro de barrido amplio de energía para las películas de perovskita obtenidas con películas precursoras de PbI_2 a las molaridades dadas se presenta en la figura 3.6. A partir de la figura, se puede apreciar que aparecen picos de fotoelectrones que corresponden a la presencia de los elementos en la superficie de la

muestra: Pb, I, C, N y O. Los elementos Pb, I, C y N corresponden a los elementos presentes en la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. El elemento O presente se puede relacionar al carbono adventicio presente en la superficie de las muestras como un contaminante ambiental.

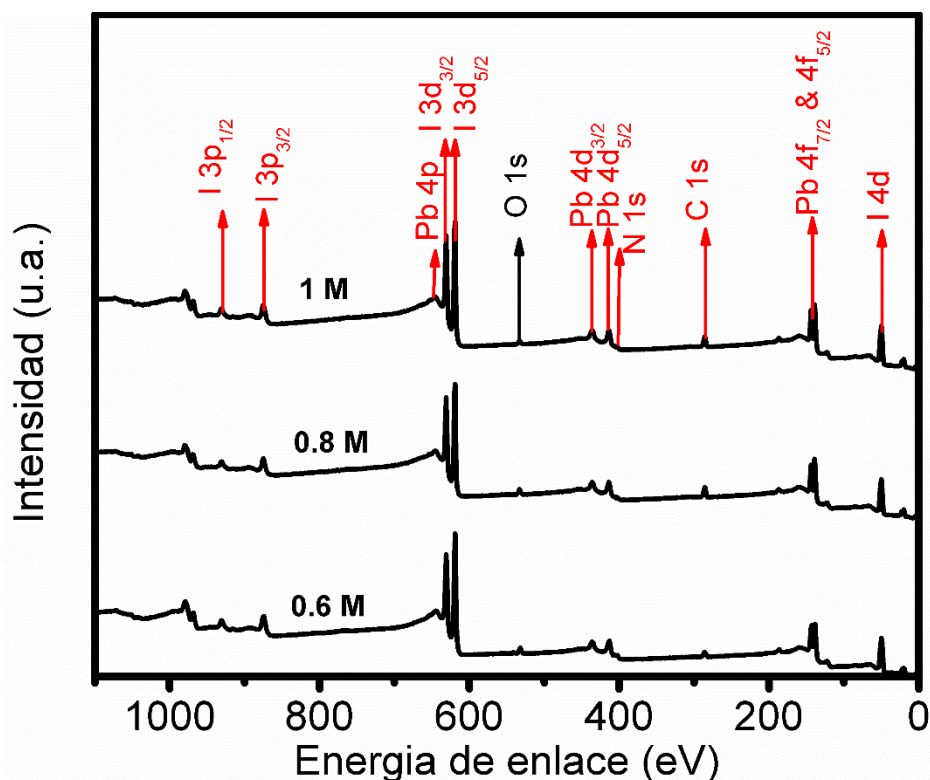


Figura 3.6: Espectros tipo survey para las perovskitas obtenidas con las películas precursoras de PbI_2 especificadas, haciéndolas reaccionar por 60 minutos en una solución de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ en 2-propanol a una concentración de 0.1 M. Reproducido con permiso de Elsevier: doi.org/10.1016/j.solener.2019.05.060

Los espectros de alta resolución para las muestra 1 M se presenta en la figura 3.7. Los niveles de energía de los espectros de alta resolución a analizar son: C 1s, N 1s, Pb 4f y I 3d. Las deconvoluciones para cada nivel de alta resolución se realizaron utilizando curvas Gaussianas-Lorentzianas, además, en cada espectro de alta resolución y en los espectros tipo survey, se realizó la corrección por efecto de carga superficial, utilizando el pico del carbono adventicio, que se encuentra centrado en una energía de enlace de 284.6 eV. Los resultados demuestran que, para el espectro de alta resolución C 1s muestran que los picos

pueden ser resueltos en dos componentes: una centrada en 284.6 eV y una centrada en 286.1 eV (marcadas como las líneas rojas). La curva teórica (línea azul) se ajusta bien a los datos experimentales (curva de círculos abiertos). La componente centrada en 284.6 eV corresponde al carbono adventicio de los contaminantes presentes en la superficie de la muestra. El pico centrado en 286.1 eV corresponde al carbono del catión CH_3NH_3^+ , así como lo propuso Raga y colaboradores, al tratar térmicamente perovskitas en diferentes atmósferas obtenidas por el método secuencial por spin coating [17]. Los picos del nivel N 1s se resuelven en dos picos, que no tienen componentes extra: un pico centrado en 402 eV, que corresponde al catión orgánico, así como lo demostró Li y colaboradores en perovskitas depositadas por evaporación térmica [18]. El pico que está centrado en 405.4 eV, corresponde a Cd elemental que difunde desde el CdS hasta la superficie de la perovskita. Es bien sabido que el Cd puede difundir hasta la perovskita, si se utiliza el material CdS como material transportador de electrones [19]. Concentraciones suficientemente altas de Cd pueden formar una fase aislante $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{CdI}_4$, la cual forma una barrera eléctrica en la interfaz CdS/perovskita, lo cual tiene como consecuencia reducir los parámetros fotovoltaicos de los dispositivos en los que se utiliza CdS [19]. El nivel Pb 4f muestra picos dobletes debido al acoplamiento espín-órbita. Cada doblete puede ser resuelto en picos centrados en: 138.02 eV para el pico Pb 4f_{7/2}, y 142.89 para el pico 4f_{5/2}; ambos con componente espín-órbita (ΔE) de 4.87 eV. El nivel I 3d muestra el mismo comportamiento, con picos resueltos en: 618.94 eV para el pico 3d_{5/2} y 630.42 eV para el pico 3d_{3/2}, con ΔE de 11.5 eV. Estos valores de energía de enlace confirman la formación de la perovskita, y son valores que están en correlación con aquellos obtenidos para la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ obtenida por el método secuencial en dos pasos por inmersión en ambiente de caja de guantes [20]. Además, los picos de los dobletes Pb 4f e I 3d no mostraron tener componentes extras a los estados de oxidación de la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, Pb^{2+} y I^- , con lo que se puede descartar la formación de la fase aislante $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{CdI}_4$. El ancho de los picos para los dobletes Pb 4f_{7/2} y Pb 4f_{5/2} es 0.98 eV, mientras que el ancho de los picos para los dobletes I 3d_{5/2} e I 3d_{3/2} es de 1.2 eV.

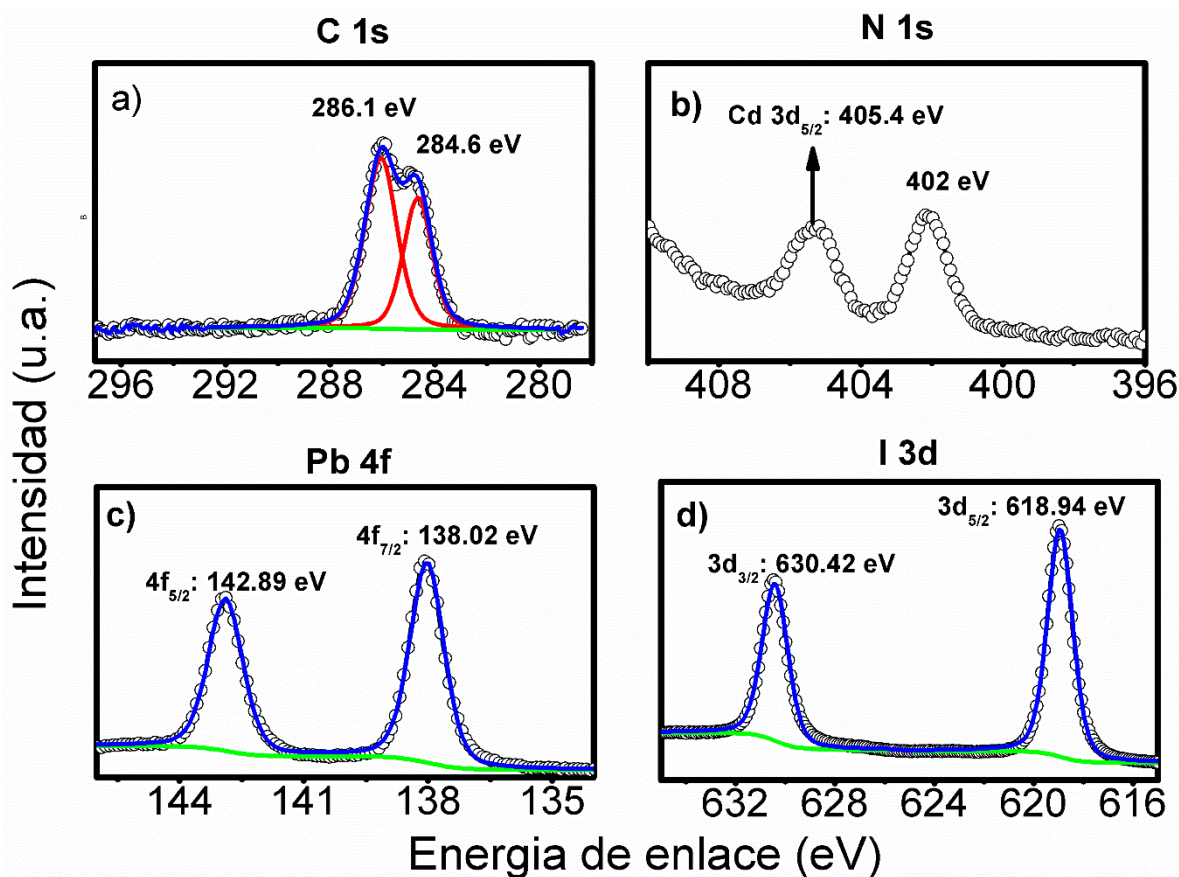


Figura 3.7: Espectros de alta resolución de los niveles atómicos: C 1s, N 1s, Pb 4f y I 3d; de la muestra de perovskita obtenida con una película de PbI_2 obtenida con una solución a una concentración a 1 M por el método secuencial en dos pasos por inmersión. Reproducido con permiso de Elsevier: doi.org/10.1016/j.solener.2019.05.060

La figura 3.8 muestra los espectros de alta resolución de los niveles C 1s, N 1s, Pb 4f y I 3d de la muestra 0.8 M. Se observa que, el espectro de alta resolución del nivel C 1s puede ser resuelto en dos componentes: una centrada en 284.6 eV, que corresponde al carbono adventicio de los contaminantes de la superficie. El pico centrado en 286.1 eV corresponde al carbono del catión orgánico (figura 3.8a). Para el espectro de alta resolución del nivel N 1s, el pico centrado en 402 eV corresponde al catión orgánico, mientras que el pico centrado en 405.8 eV corresponde al Cd elemental que difunde a través del CdS hasta la superficie

de la perovskita. (figura 3.8b). Los dobletes Pb 4f pueden ser resueltos en dos componentes: la componente $4f_{7/2}$ centrada en 138.06 eV, y la componente $4f_{5/2}$ centrada en 149.94 eV. Los dobletes tienen componente espín-órbita $\Delta E=4.88$ eV. Los anchos de los picos en ambos casos es de 1.1 eV (figura 3.8c). El espectro de alta resolución del nivel Pb 4f revela que el átomo se encuentra en un estado de oxidación Pb^{2+} como en el caso anterior. El doblete I 3d puede ser resuelto en dos componentes: la componente $3d_{5/2}$ centrada en 618.89 eV y la componente $3d_{3/2}$ centrada en 630.36 eV, con una componente espín-órbita $\Delta E=11.5$ eV. Los anchos de los picos se calculan en 1.2 eV. El estado de oxidación es I^- como en el caso anterior.

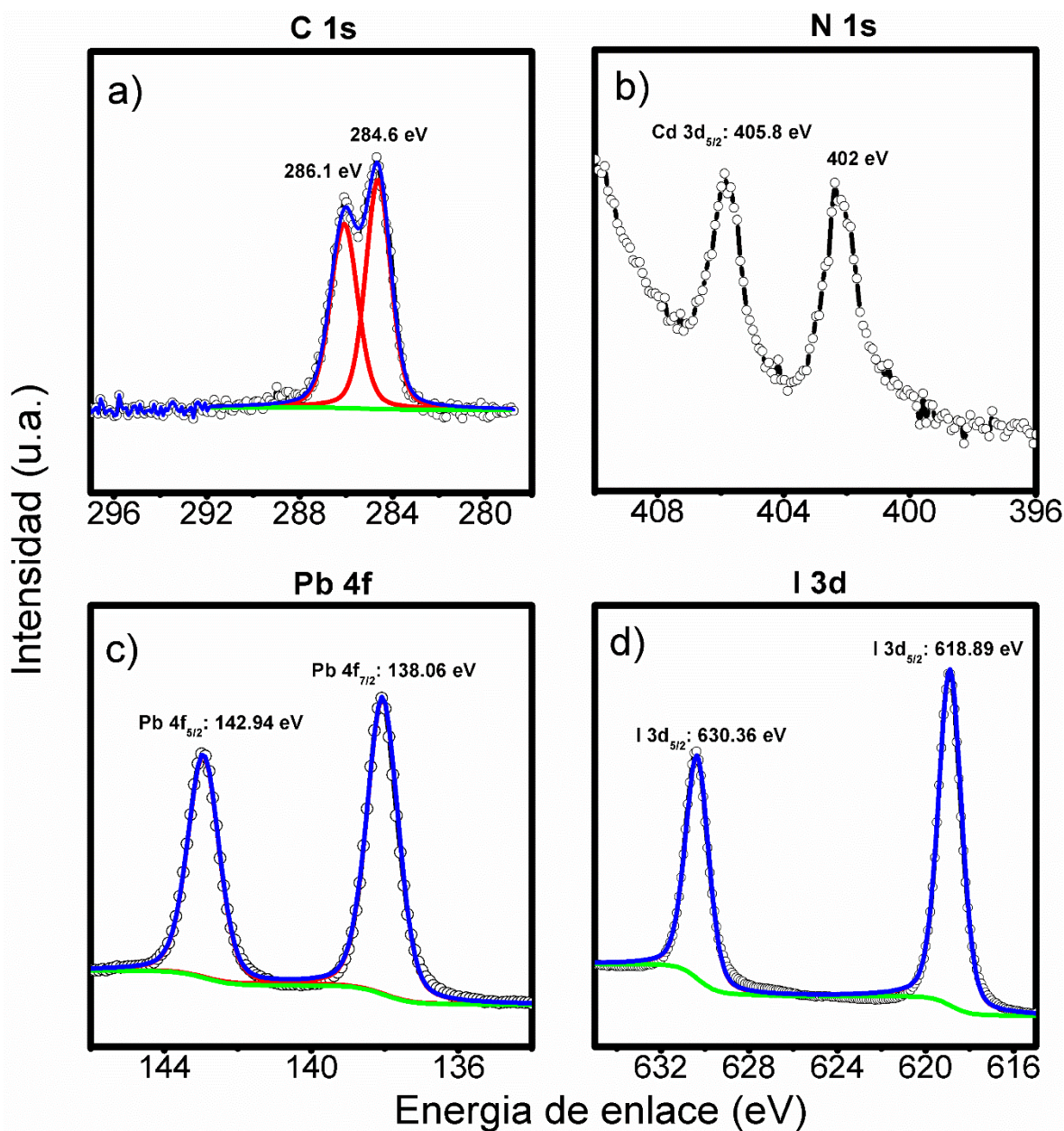


Figura 3.8: espectros de alta resolución de los niveles atómicos: a) C 1s, b) N 1s, c) Pb 4f y d) I 3d; de la muestra de perovskita obtenida con una película de PbI₂ obtenida con una solución a una concentración a 0.8 M por el método secuencial en dos pasos por inmersión. Reproducido con permiso de Elsevier: doi.org/10.1016/j.solener.2019.05.060

La figura 3.9 muestra los espectros de alta resolución de los niveles C 1s, N 1s, Pb 4f y I 3d de la muestra de perovskita obtenida con una película precursora de PbI₂ obtenida

con una solución a una concentración de 0.6 M, haciéndola reaccionar por 60 minutos en una solución de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ en 2-propanol a una concentración de 0.1 M. El espectro de alta resolución del nivel C 1s puede ser resuelto en dos componentes: una centrada en 284.6 eV, que corresponde al carbono adventicio de los contaminantes de la superficie. El pico centrado en 286.1 eV corresponde al carbono del catión orgánico (figura 3.9a). Para el espectro de alta resolución del nivel N 1s, el pico centrado en 402 eV corresponde al catión orgánico, mientras que el pico centrado en 405.6 eV corresponde al Cd elemental que difunde a través del CdS hasta la superficie de la perovskita (figura 3.9b). Los dobletes Pb 4f pueden ser resueltos en dos componentes: la componente $4f_{7/2}$ centrada en 138.03 eV, y la componente $4f_{5/2}$ centrada en 142.88 eV. Los dobletes tienen componente espín-orbita $\Delta E=4.88$ eV. Los anchos de los picos en ambos casos es de 1.1 eV (figura 3.9c). El espectro de alta resolución del nivel Pb 4f revela que el átomo se encuentra en un estado de oxidación Pb^{2+} como en el caso anterior. El doblete I 3d puede ser resuelto en dos componentes: la componente $3d_{5/2}$ centrada en 618.89 eV y la componente $3d_{3/2}$ centrada en 630.36 eV, con una componente espín-órbita $\Delta E=11.5$ eV. Los anchos de los picos se calculan en 1.2 eV. El estado de oxidación es I^- como en el caso anterior.

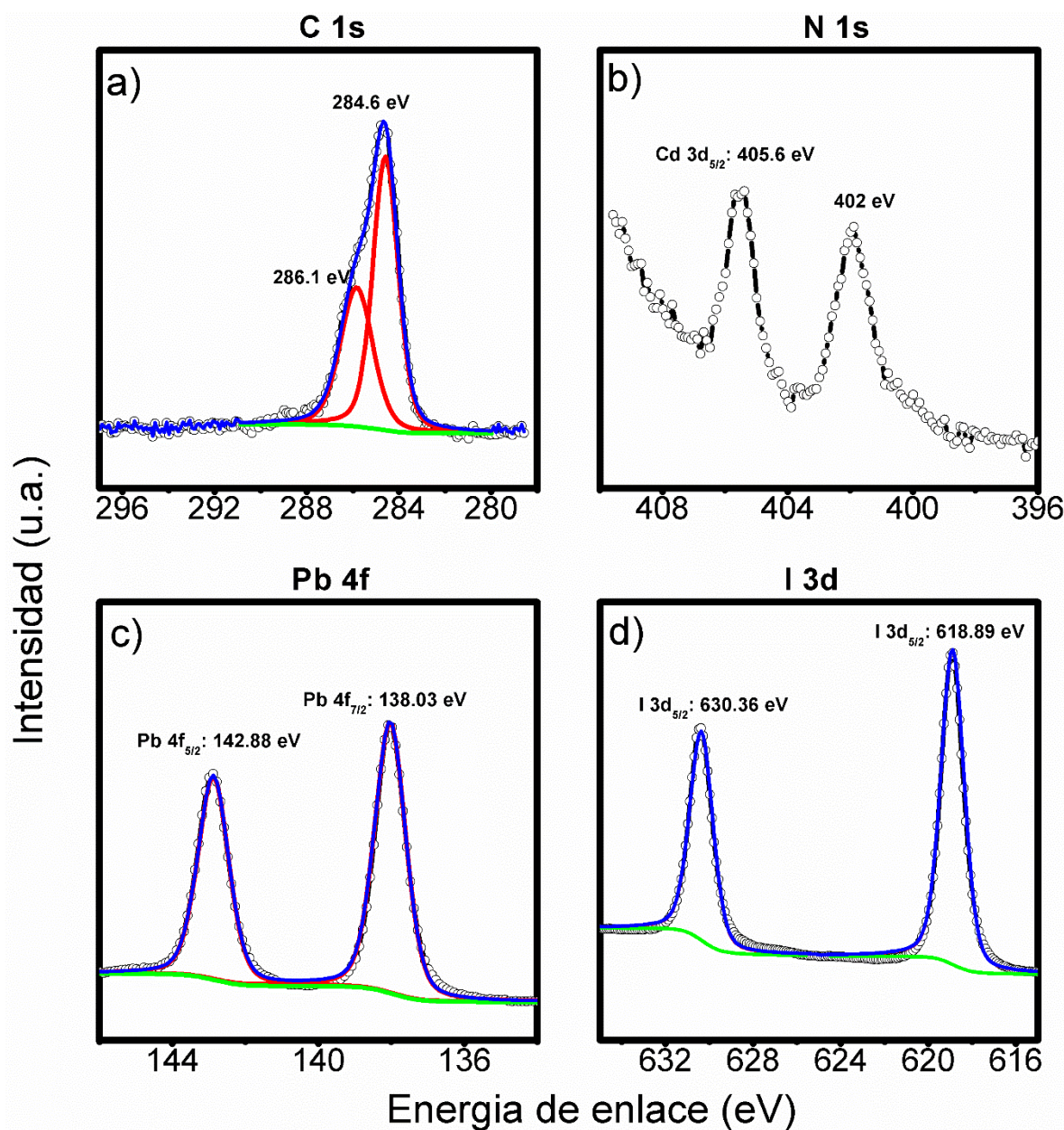


Figura 3.8: espectros de alta resolución de los niveles atómicos: a) C 1s, b) N 1s, c) Pb 4f y d) I 3d; de la muestra de perovskita obtenida con una película de PbI_2 obtenida con una solución a una concentración a 0.6 M por el método secuencial en dos pasos por inmersión. Reproducido con permiso de Elsevier: doi.org/10.1016/j.solener.2019.05.060

Con estos resultados, hemos determinado la composición química de nuestras películas de perovskita. Se procede a continuación a estudiar las propiedades ópticas de las películas delgadas.

3.4. Propiedades ópticas

La figura 3.10a muestra los espectros de absorción de las películas de perovskita. Se puede apreciar, que existe alta absorción en los 3 casos a partir de 400 nm hasta los 750 nm. La absorción se incrementa en función de la concentración de PbI_2 debido al incremento en el espesor de la perovskita en función de la concentración de PbI_2 en la película precursora. La alta absorción se debe al alto coeficiente de absorción α , calculado en 10^5 cm^{-1} a una longitud de onda de 450 nm. La forma del espectro de absorción es similar en los 3 casos, lo que indica que las 3 películas poseen una estructura electrónica similar. Cerca de los 800 nm, se puede apreciar que existe un incremento en la absorbancia muy pronunciado, lo que se puede relacionar con la transición directa fundamental de las perovskitas, con brecha de energía prohibida en el rango de 1.5-1.6 eV [21]. El incremento brusco en la absorción a partir de 800 nm se debe al incremento en la densidad de estados, debido al incremento en la probabilidad de generación de pares electrón-hueco, por la transición fundamental directa.

El cálculo de la brecha de energía prohibida se realizó mediante las curvas Tauc de las muestras (ecuación 2.5). En los 3 casos, el mejor ajuste lineal se obtuvo con el exponente $n=2$, indicativo de una brecha de energía prohibida con una transición directa permitida, en concordancia con lo observado experimentalmente con los espectros de absorción. Los valores de la brecha de energía prohibida obtenidos para las muestras obtenidas son de 1.56 eV para las muestras 0.6 M y 0.8 M, y de 1.57 eV para la muestra 1 M. Estos valores de la brecha de energía son similares a valores experimentales reportados previamente [22]. Además, se puede observar en la figura 3.10a, que existe una pronunciada curva de absorción en el valor de la brecha de energía prohibida. Esta pronunciada curva se debe a estados electrónicos que actúan como centros de recombinación, debido al desorden estructural por la rotación aleatoria del catión orgánico [23].

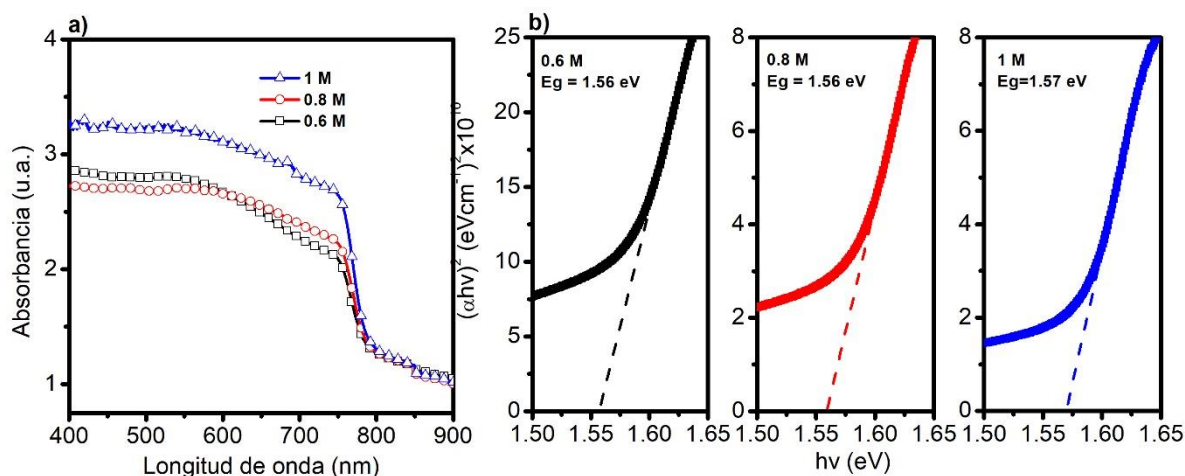


Figura 3.10: a) espectros de absorción de las perovskitas; b) curvas Tauc de las muestras correspondientes. Reproducido con permiso de Elsevier:

doi.org/10.1016/j.solener.2019.05.060

Dependiendo de la estructura cristalina, la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ puede tener brechas de energía directas con un rango de valores desde 1.3 eV hasta 1.6 eV [24]. El método de síntesis también es un factor importante que modifica los valores de la brecha de energía prohibida del material. De acuerdo a cálculos teóricos utilizando DFT, a temperatura ambiente, la estructura tetragonal posee una brecha de energía directa de 1.4 eV, la cual se reduce a 1.3 eV cuando se presenta la transición a fase cúbica, debido a la mayor simetría presente en dicha estructura cristalina. La fase ortorrómbica, incrementa el valor de la brecha de energía hasta un valor de 1.61 eV. En todos los casos, las transiciones presentadas son transiciones directas [25]. La cola en la curva de absorción de nuestros materiales es muy pronunciada, lo que indica que el material posee una densidad de trampas muy baja. La brecha de energía de calculada se encuentra muy cercana al valor ideal delimitado por el límite Shockley-Queisser, para obtener la eficiencia máxima teórica del 31% [26].

El estudio de las propiedades ópticas es fundamental para entender las propiedades fotovoltaicas de la perovskita. Como un último paso en la caracterización del material, procederemos a estudiar las propiedades eléctricas del mismo.

3.5. Propiedades eléctricas

Las curvas I-V de las películas de perovskita obtenidas utilizando una película precursora de PbI_2 a las concentraciones indicadas se presenta en la figura 3.11. Los electrodos de plata forman un contacto óhmico con la película de perovskita, debido al comportamiento lineal de las curvas I-V que obedece a la ley de Ohm. Se puede apreciar que la resistencia de las muestras se incrementa conforme se incrementa la concentración de PbI_2 en la película precursora, esto es debido a que el espesor de la perovskita aumenta con el incremento en el espesor de la película precursora. La conductividad en todos los casos es calculada mediante los métodos descritos en el capítulo 2. La conductividad para las muestras 0.6 M, 0.8 M y 1 M es de: $2.2 \times 10^{-6} (\Omega \text{ cm})^{-1}$, $3.6 \times 10^{-6} (\Omega \text{ cm})^{-1}$, y $5 \times 10^{-6} (\Omega \text{ cm})^{-1}$; respectivamente. No se aprecia un cambio notable en el valor de la conductividad calculado. El valor de la conductividad es similar al reportado para muestras policristalinas [21].

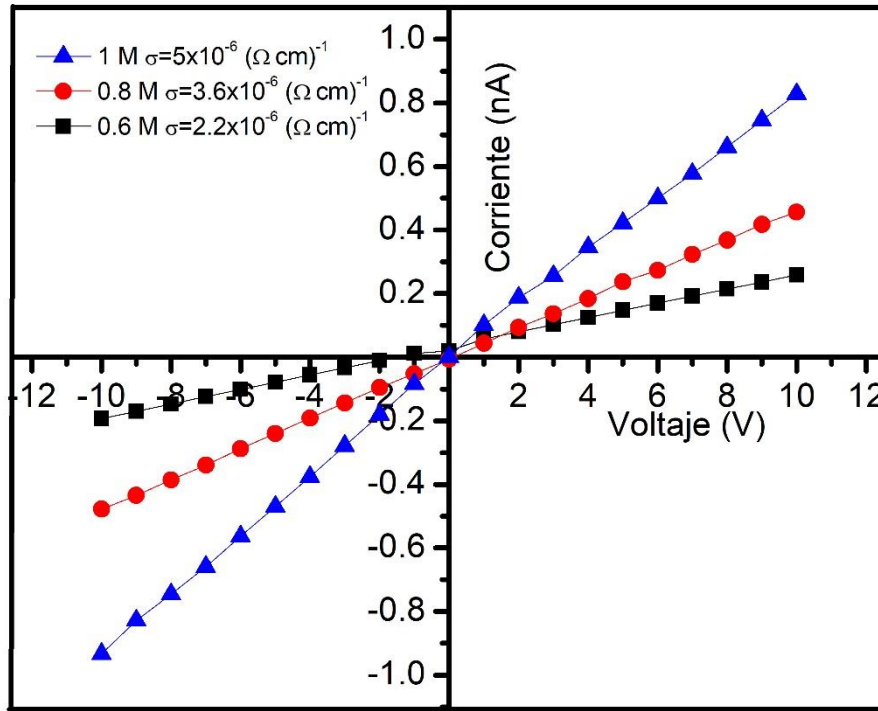


Figura 3.11: curvas I-V de las muestras de perovskita obtenidas con películas precursoras de PbI_2 a las concentraciones indicadas. Los valores calculados de la conductividad se muestran en la figura

La figura 3.12 muestra las curvas de fotoconductividad obtenidas para dichas muestras. En los 3 casos, el voltaje aplicado es de 10 V, y se muestra que las películas son fotoconductoras, como se comprueba con el súbito incremento en la corriente medida al momento de iluminar las muestras. El valor de la fotosensibilidad se calculó utilizando la siguiente ecuación [27]:

$$S = \frac{I_L - I_d}{I_d} \quad (3.2)$$

Donde: I_L es la corriente fotogenerada e I_d es la corriente en oscuridad.

Se encontró que el valor de S para las muestras 0.6 M 0.8 M y 1 M fue de 4, 6 y 43, respectivamente.

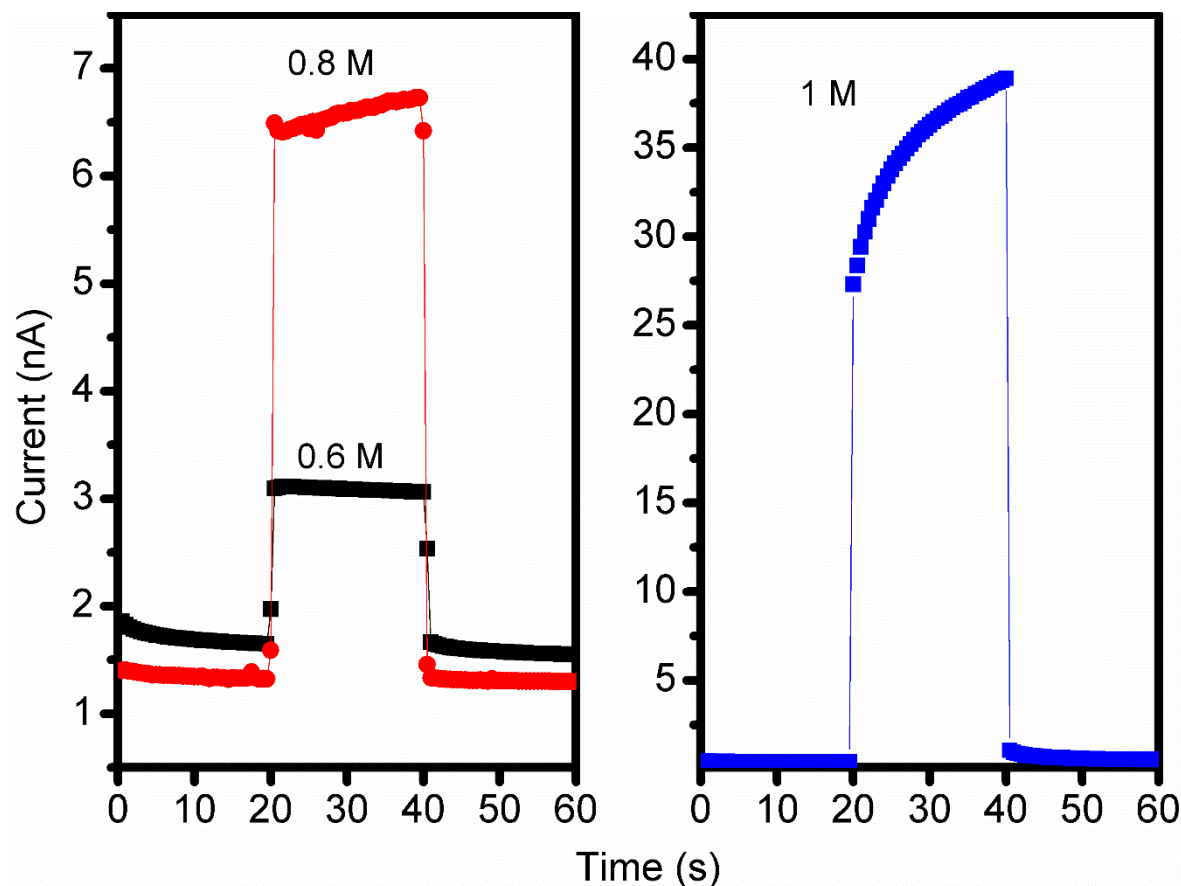


Figura 3.12: curvas de fotoconductividad de las muestras de perovskita obtenidas con las películas precursoras de PbI_2 utilizando las concentraciones indicadas. El voltaje aplicado en todos los casos fue de 10 V. Reproducido con permiso de Elsevier: doi.org/10.1016/j.solener.2019.05.060

El aumento en la fotoconductividad se debe a la generación de portadores de carga minoritarios debido a la iluminación, que luego son colectados en los electrodos debido al voltaje aplicado, lo que se traduce como un incremento en la corriente. El incremento gradual en la fotosensibilidad se debe al gradual incremento en el tamaño de grano de la perovskita que está en función de la concentración de PbI_2 utilizada en la solución

precursora de la película. El mayor tamaño de cristal se obtuvo cuando la película precursora de PbI_2 se fabricó utilizando una solución a una concentración de 1 M, con un valor promedio de 70 nm; mientras que el menor aumento en la fotosensibilidad se obtuvo con una solución a una concentración de 0.6 M, con un tamaño promedio de cristal de aproximadamente 40 nm. El tamaño de cristal y la morfología obtenida por SEM, en donde el tamaño de los cristales de perovskita aumenta conforme se incrementa la concentración de la solución precursora de PbI_2 indica que la calidad del material aumenta en función de la concentración. Una mayor calidad en la cristalinidad del material se relaciona con una mejor propiedad eléctrica. La morfología y la cristalinidad tienen el efecto de aumentar la movilidad electrónica y el tiempo de vida de los portadores de carga minoritarios. Una mejor cristalinidad se relaciona con una mayor movilidad y tiempo de vida, que a su vez aumentan la propiedad eléctrica del material [28].

Con el estudio de las propiedades del material, así como de su composición y estructura cristalina, podemos comprender las propiedades optoelectrónicas del material $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. La siguiente sección se enfocará en la implementación de los dispositivos fotovoltaicos basados en esta perovskita.

La tabla 3.1 es un resumen de las propiedades obtenidas por los análisis anteriormente descritos: tamaño promedio de cristal, brecha de energía, conductividad y fotosensibilidad de las muestras 0.6 M, 0.8 M y 1 M.

Tabla 3.1: resumen de las propiedades de tamaño de cristal promedio, brecha de energía, conductividad en oscuridad y fotosensibilidad de las muestras de PbI_2 en la película precursora

Muestra	Tamaño de cristal (nm)	Brecha de energía (eV)	Conductividad ($\Omega \text{ cm}$) ⁻¹	Fotosensibilidad
0.6 M	40	1.56	2.2×10^{-6}	4
0.8 M	50	1.56	3.6×10^{-6}	6
1 M	70	1.57	5×10^{-6}	43

3.6. Dispositivos fotovoltaicos utilizando la perovskita

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ como material absorbedor

La figura 3.13 muestra las curvas J-V de los dispositivos fotovoltaicos con arquitectura: vidrio/FTO/CdS/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ /C/Ag. Las condiciones que se utilizaron para depositar el absorbedor de perovskita fueron: utilizando películas precursoras de PbI_2 depositadas utilizando las concentraciones de solución precursora de 0.6 M, 0.8 M y 1 M, respectivamente; después haciéndolas reaccionar por el método secuencial en dos pasos por inmersión, utilizando una solución de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ en 2-propanol a una concentración de 0.1 M por 60 minutos.

Se puede apreciar que, conforme se incrementa la concentración de la solución de PbI_2 en la solución precursora, la densidad de corriente de los dispositivos aumenta para las muestras 0.6 M, 0.8 M y 1 M como 0.13 mA/cm^2 , 0.24 mA/cm^2 y 1.36 mA/cm^2 , respectivamente. Los valores del voltaje de circuito abierto no se vieron modificados en función del espesor de las películas precursoras de PbI_2 , obteniéndose un valor de 0.5 V en todos los casos. Los valores de FF son de: 0.35 para las muestras 0.6 M y 0.8 M, y de 0.27 para la muestra 1 M. Las eficiencias de las muestras se incrementan conforme se incrementa el espesor de la película precursora de PbI_2 : 0.03%, 0.1% y 0.3%, respectivamente. El incremento en la corriente se debe principalmente al incremento en el espesor de la película delgada de la perovskita. Además, la mayor eficiencia obtenida, de 0.3%, se obtuvo con la película 1 M, la cual también mostró la mayor cristalinidad. Relacionamos el incremento en la corriente al mejoramiento de la calidad de la película y al incremento en el espesor. A pesar de que la perovskita demuestra propiedad fotovoltaica, no se logró obtener una alta eficiencia. Esto lo atribuimos a la ausencia de un material transportador de huecos tipo p, y a la baja conductividad obtenida en la perovskita.

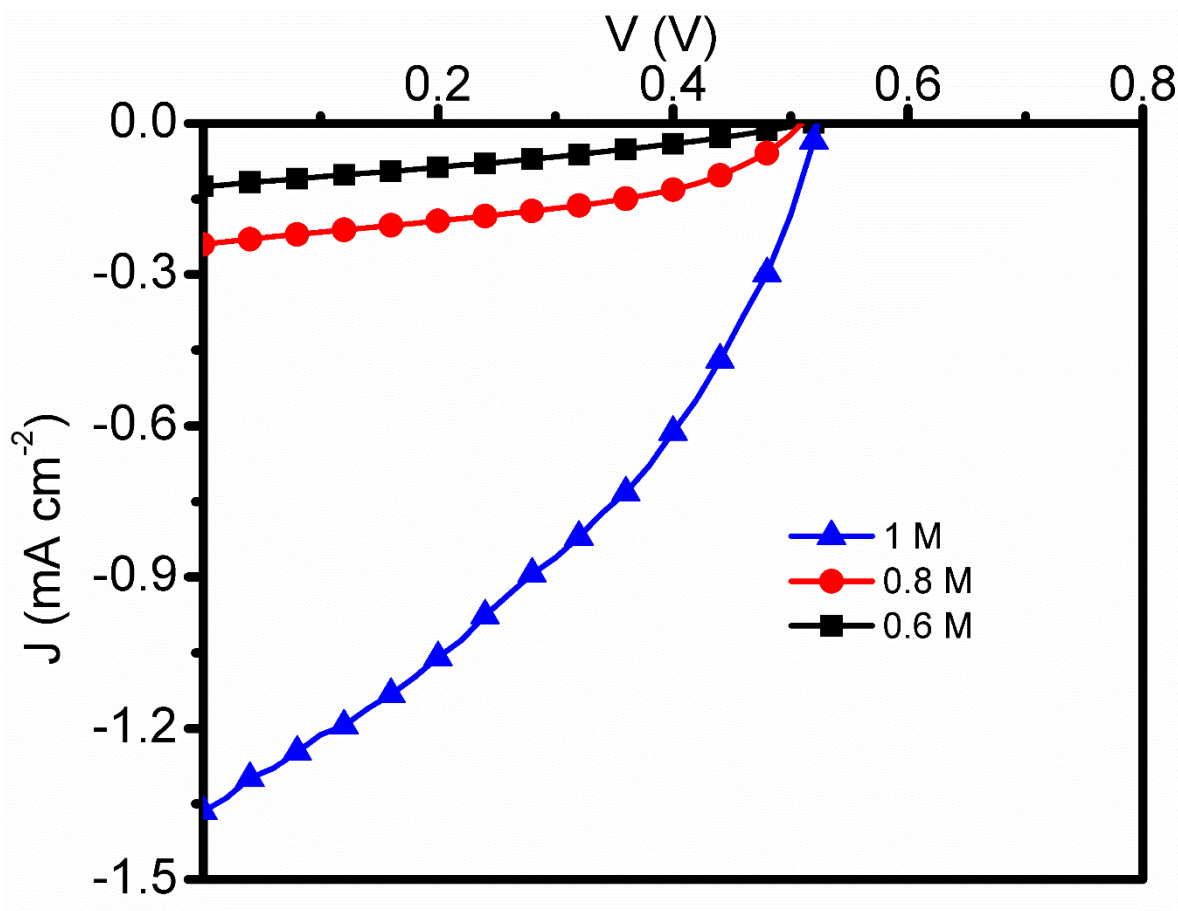


Figura 3.12: curvas J-V de los dispositivos fotovoltaicos fabricados utilizando la perovskita sintetizada utilizando la película precursora de PbI_2 a la concentración indicada.

Reproducido con permiso de Elsevier: doi.org/10.1016/j.solener.2019.05.060

De acuerdo a los resultados presentados hasta este punto, estamos en posición de definir una condición bajo la cual se manejará un estándar para realizar los estudios subsecuentes en esta tesis. En función del tiempo de reacción, encontramos que 60 minutos es el tiempo óptimo de reacción en la síntesis por el método secuencial por inmersión. En cuanto a la concentración de PbI_2 precursor, se encontró que la mayor cristalinidad se obtuvo con una concentración de 1 M y un tiempo de reacción de 60 minutos. Las mejores propiedades eléctricas y la mayor absorción en el rango visible se obtuvo con una concentración de 1 M y un tiempo de reacción de 60 minutos, con lo cual se obtuvieron los mejores parámetros fotovoltaicos para dispositivos fabricados utilizando la perovskita

como material absorbedor. La tabla 3.2 muestra un resumen de los parámetros fotovoltaicos en función de la concentración utilizada de PbI_2 en la película precursora.

Tabla 3.2: resumen de los parámetros fotovoltaicos obtenidos en función de la concentración de PbI_2 en la película precursora

Muestra	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	η
0.6 M	0.12	0.48	0.35	0.03%
0.8 M	0.24	0.5	0.35	0.1%
1 M	1.36	0.5	0.27	0.3%

Como conclusión, se puede determinar las condiciones bajo las cuales debemos de fabricar el material de perovskita para obtener la muestra estándar, es decir, las condiciones bajo las cuales determinamos las condiciones de síntesis con las cuales obtenemos las mejores propiedades fotovoltaicas: concentración de solución de PbI_2 para obtener la película precursora: 1 M. Concentración de solución de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ en 2-propanol: 0.1 M, tiempo de reacción: 60 minutos.

El siguiente capítulo se encargará de estudiar los efectos de tratamientos térmicos de RTP sobre las propiedades fotovoltaicas de la perovskita.

3.7. Referencias

- [1] D.A.A. Leal, B. Krishnan, S. Shaji, D.A. Avellaneda, On the structure and physical properties of methyl ammonium lead iodide perovskite thin films by the two-step deposition method, *Materials Chemistry and Physics*, 215 (2018) 137-147.
- [2] J.S. Manser, M.I. Saidaminov, J.A. Christians, O.M. Bakr, P.V. Kamat, Making and Breaking of Lead Halide Perovskites, *Accounts of Chemical Research*, 49 (2016) 330-338.
- [3] Y. Wu, A. Islam, X. Yang, C. Qin, J. Liu, K. Zhang, W. Peng, L. Han, Retarding the crystallization of PbI_2 for highly reproducible planar-structured perovskite solar cells via sequential deposition, *Energy & Environmental Science*, 7 (2014) 2934-2938.
- [4] P.A. Beckmann, A review of polytypism in lead iodide, *Crystal Research and Technology*, 45 (2010) 455-460.

- [5] S. Li, P. Zhang, H. Chen, Y. Wang, D. Liu, J. Wu, H. Sarvari, Z.D. Chen, Mesoporous PbI₂ assisted growth of large perovskite grains for efficient perovskite solar cells based on ZnO nanorods, *Journal of Power Sources*, 342 (2017) 990-997.
- [6] Q. Chen, H. Zhou, Z. Hong, S. Luo, H.-S. Duan, H.-H. Wang, Y. Liu, G. Li, Y. Yang, Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells via Vapor-Assisted Solution Process, *Journal of the American Chemical Society*, 136 (2014) 622-625.
- [7] L. Hu, J. Peng, W. Wang, Z. Xia, J. Yuan, J. Lu, X. Huang, W. Ma, H. Song, W. Chen, Y.-B. Cheng, J. Tang, Sequential Deposition of CH₃NH₃PbI₃ on Planar NiO Film for Efficient Planar Perovskite Solar Cells, *ACS Photonics*, 1 (2014) 547-553.
- [8] T. Oku, Crystal Structures of CH₃NH₃PbI₃ and Related Perovskite Compounds Used for Solar Cells, in: L.A. Kosyachenko (Ed.) *Solar Cells - New Approaches and Reviews*, InTech, Rijeka, 2015, pp. Ch. 03.
- [9] Q. Chen, H. Zhou, Y. Fang, A.Z. Stieg, T.-B. Song, H.-H. Wang, X. Xu, Y. Liu, S. Lu, J. You, P. Sun, J. McKay, M.S. Goorsky, Y. Yang, The optoelectronic role of chlorine in CH₃NH₃PbI₃(Cl)-based perovskite solar cells, *Nature Communications*, 6 (2015) 7269.
- [10] M. Yang, T. Zhang, P. Schulz, Z. Li, G. Li, D.H. Kim, N. Guo, J.J. Berry, K. Zhu, Y. Zhao, Facile fabrication of large-grain CH₃NH₃PbI₃-xBr_x films for high-efficiency solar cells via CH₃NH₃Br-selective Ostwald ripening, *Nature Communications*, 7 (2016) 12305.
- [11] W. Liu, L. Li, M. Chen, X. Ding, M. Wang, G. Liu, X. Wang, Nucleation mechanism of CH₃NH₃PbI₃ with two-step method for rational design of high performance perovskite solar cells, *Journal of Alloys and Compounds*, 697 (2017) 374-379.
- [12] Z. Yao, W. Wang, H. Shen, Y. Zhang, Q. Luo, X. Yin, X. Dai, J. Li, H. Lin, CH₃(NH₃)PbI₃ grain growth and interfacial properties in meso-structured perovskite solar cells fabricated by two-step deposition, *Sci Technol Adv Mater*, 18 (2017) 253-262.
- [13] J.-H. Im, I.-H. Jang, N. Pellet, M. Grätzel, N.-G. Park, Growth of CH₃NH₃PbI₃ cuboids with controlled size for high-efficiency perovskite solar cells, *Nature Nanotechnology*, 9 (2014) 927-932.
- [14] S. Zhang, L. Zhao, X. Yue, B. Li, J. Zhang, Density, viscosity, surface tension and spectroscopic studies for the liquid mixture of tetraethylene glycol + N,N-dimethylformamide at six temperatures, *Journal of Molecular Liquids*, 264 (2018) 451-457.
- [15] M.-R. Ahmadian-Yazdi, A. Rahimzadeh, Z. Chouqi, Y. Miao, M. Eslamian, Viscosity, surface tension, density and contact angle of selected PbI₂, PbCl₂ and methylammonium lead halide perovskite solutions used in perovskite solar cells, *AIP Advances*, 8 (2018) 025109.

- [16] R.M. van Hardeveld, P.L.J. Gunter, L.J. van Ijzendoorn, W. Wieldraaijer, E.W. Kuipers, J.W. Niemantsverdriet, Deposition of inorganic salts from solution on flat substrates by spin-coating: theory, quantification and application to model catalysts, *Applied Surface Science*, 84 (1995) 339-346.
- [17] S.R. Raga, M.-C. Jung, M.V. Lee, M.R. Leyden, Y. Kato, Y. Qi, Influence of Air Annealing on High Efficiency Planar Structure Perovskite Solar Cells, *Chemistry of Materials*, 27 (2015) 1597-1603.
- [18] Y. Li, X. Xu, C. Wang, C. Wang, F. Xie, J. Yang, Y. Gao, Investigation on thermal evaporated $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ thin films, *AIP Advances*, 5 (2015) 097111.
- [19] W.A. Dunlap-Shohl, R. Younts, B. Gautam, K. Gundogdu, D.B. Mitzi, Effects of Cd Diffusion and Doping in High-Performance Perovskite Solar Cells Using CdS as Electron Transport Layer, *The Journal of Physical Chemistry C*, 120 (2016) 16437-16445.
- [20] W. Li, H. Dong, X. Guo, N. Li, J. Li, G. Niu, L. Wang, Graphene oxide as dual functional interface modifier for improving wettability and retarding recombination in hybrid perovskite solar cells, *Journal of Materials Chemistry A*, 2 (2014) 20105-20111.
- [21] C.C. Stoumpos, C.D. Malliakas, M.G. Kanatzidis, Semiconducting Tin and Lead Iodide Perovskites with Organic Cations: Phase Transitions, High Mobilities, and Near-Infrared Photoluminescent Properties, *Inorganic Chemistry*, 52 (2013) 9019-9038.
- [22] J. Xie, Y. Liu, J. Liu, L. Lei, Q. Gao, J. Li, S. Yang, Study on the correlations between the structure and photoelectric properties of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite light-harvesting material, *Journal of Power Sources*, 285 (2015) 349-353.
- [23] A.D. Wright, R.L. Milot, G.E. Eperon, H.J. Snaith, M.B. Johnston, L.M. Herz, Band-Tail Recombination in Hybrid Lead Iodide Perovskite, *Advanced Functional Materials*, 27 (2017) 1700860.
- [24] B. Tripathi, P. Bhatt, P. Chandra Kanth, P. Yadav, B. Desai, M. Kumar Pandey, M. Kumar, Temperature induced structural, electrical and optical changes in solution processed perovskite material: Application in photovoltaics, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 132 (2015) 615-622.
- [25] T. Baikie, Y. Fang, J.M. Kadro, M. Schreyer, F. Wei, S.G. Mhaisalkar, M. Graetzel, T.J. White, Synthesis and crystal chemistry of the hybrid perovskite $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ for solid-state sensitised solar cell applications, *Journal of Materials Chemistry A*, 1 (2013) 5628-5641.
- [26] M. Stolterfoht, C.M. Wolff, Y. Amir, A. Paulke, L. Perdigón-Toro, P. Caprioglio, D. Neher, Approaching the fill factor Shockley–Queisser limit in stable, dopant-free triple cation perovskite solar cells, *Energy & Environmental Science*, 10 (2017) 1530-1539.

- [27] V. Vinayakumar, S. Shaji, D. Avellaneda, J.A. Aguilar-Martínez, B. Krishnan, Copper antimony sulfide thin films for visible to near infrared photodetector applications, *RSC Advances*, 8 (2018) 31055-31065.
- [28] Z. Chu, M. Yang, P. Schulz, D. Wu, X. Ma, E. Seifert, L. Sun, X. Li, K. Zhu, K. Lai, Impact of grain boundaries on efficiency and stability of organic-inorganic trihalide perovskites, *Nature Communications*, 8 (2017) 2230.

Capítulo 4: Efecto en las propiedades fotovoltaicas usando tratamientos térmicos rápidos

El tratamiento térmico rápido (RTP por sus siglas en inglés) es una técnica ampliamente utilizada en el procesamiento de semiconductores ya que, promueve efectos que requieren tiempos de horneado largos a una temperatura menor. Entre las diversas aplicaciones que tiene el RTP son: la implantación de iones, el crecimiento de cristales, así como evitar el crecimiento de fases parásitas en algunas películas de calcogenuros [1], [2]. En este capítulo, describiremos los cambios en la morfología de la película de perovskita así como de la película precursora.

4.1. Efecto del RTP sobre la película $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$

4.1.1. Estructura cristalina

Usualmente, la optimización de los protocolos de tratamientos térmicos tiene como objetivo mejorar la calidad cristalina del material, así como mejorar la microestructura de las películas, que repercute directamente en las propiedades eléctricas de los dispositivos. Inevitablemente, un rango de trabajo de temperaturas debe ser establecido primero, debido a la ya mencionada inestabilidad térmica del material. Usualmente, las películas delgadas no soportan temperaturas de horneado mayores a los 100 °C dependiendo del sustrato utilizado [3]. Para esto, se realiza un estudio del rango de temperaturas de trabajo horneadas en vacío de las muestras utilizando un sustrato de vidrio/FTO/CdS. La figura 4.1 muestra el patrón de difracción de rayos X donde las películas fueron sujetas a un tratamiento térmico en vacío a la temperatura mostrada durante una hora. A partir de 120 °C, el pico que corresponde a la fase precursora PbI_2 aparece en la posición 2θ : 12.65 °, lo cual indica que existe una descomposición de la perovskita en el precursor PbI_2 . El pico más intenso de la perovskita, el ubicado en 2θ : 14.1° tiene una intensidad mucho mayor que el del PbI_2 a esta temperatura. En contraste, conforme se va incrementando la temperatura, la intensidad del pico del PbI_2 se vuelve más intensa en comparación con el pico de la perovskita, lo que indica que conforme se incrementa la temperatura, la fase perovskita se pierde por su descomposición en el precursor PbI_2 . A una temperatura de 150 °C, casi se ha

perdido por completo la perovskita. Estos resultados son importantes conocerlos, ya que nos permiten determinar las temperaturas de trabajo que se pueden utilizar en el RTP, sin el riesgo de modificar la composición de las películas.

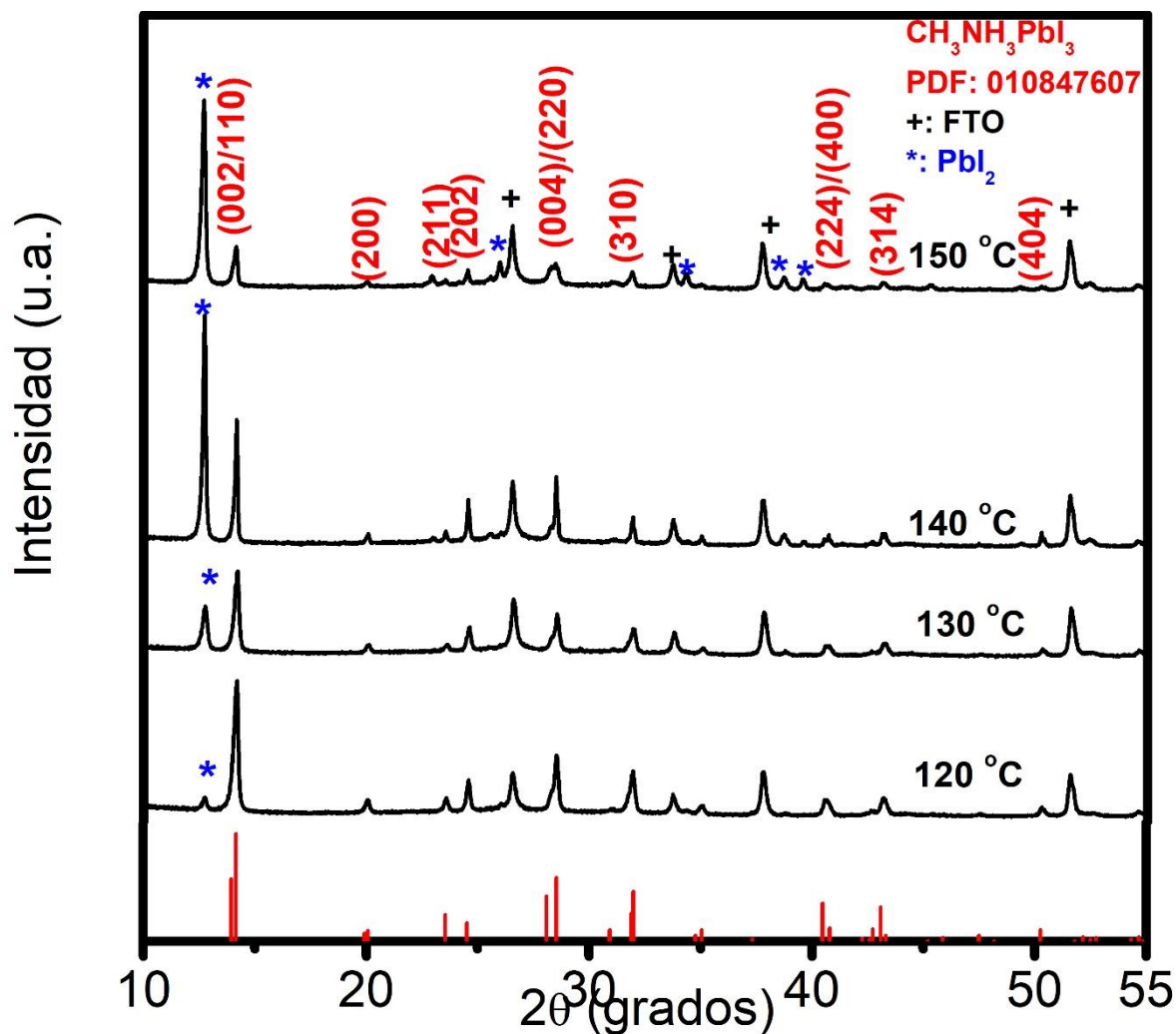


Figura 4.1: Patrón de difracción de rayos X obtenido para las muestras de perovskita horneadas en vacío a las temperaturas indicadas. Reproducido con permiso de Elsevier: doi.org/10.1016/j.solener.2019.05.060

Los patrones de difracción de rayos X de las perovskitas procesadas con las condiciones estándar, y después utilizando los siguientes protocolos de RTP: 100 °C por 30 segundos, 125 °C por 30 segundos y 150 °C por 30 segundos, 150 °C por 10 segundos y 150

°C por 20 segundos, son presentados en la figura 4.2. Se incluye también la muestra procesada con tratamiento térmico en vacío, denominada Ref. Se observa que, para la muestra Ref, aparecen picos de difracción a la estructura tetragonal de la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Los picos que aparecen en los ángulos 2θ : 26.63° , 33.84° , 37.86° y 51.63° , corresponden al substrato de FTO. Se puede apreciar que, al utilizar el RTP por 30 segundos e incrementando la temperatura, no se observa un cambio estructural evidente, debido a que no se observan cambios en la intensidad de los picos ni la aparición de nuevos picos de difracción que indiquen un cambio de fase, o bien la descomposición del material en sus precursores.

Al usar 150°C por 10 segundos, se aprecia que la intensidad del pico de la perovskita, situado en 2θ : 14.15° comienza a incrementarse. También aparece un pico de PbI_2 , con posición 2θ : 12.7° , que conforme se incrementa el tiempo del tratamiento a esta temperatura, los picos de la perovskita se vuelven más intensos, lo que indica que existen más planos cristalinos que contribuyen a la intensidad de los picos de difracción. El efecto de mejorar la cristalinidad del material se debe al tratamiento RTP utilizando una temperatura relativamente alta, por un período de tiempo corto. Chen y colaboradores encontraron que, al hornear las películas delgadas de perovskita a temperaturas superiores a 120°C , el material se descompone en PbI_2 debido a la inestabilidad térmica del material a temperaturas mayores a los 100°C . Incluso, al incrementarse la temperatura, el pico de PbI_2 aumenta en intensidad, lo que indica una mayor descomposición a esta temperatura [4]. Nuestro protocolo de tratamientos térmicos rápidos permite una mayor cristalización del material utilizando temperaturas superiores a los 100°C .

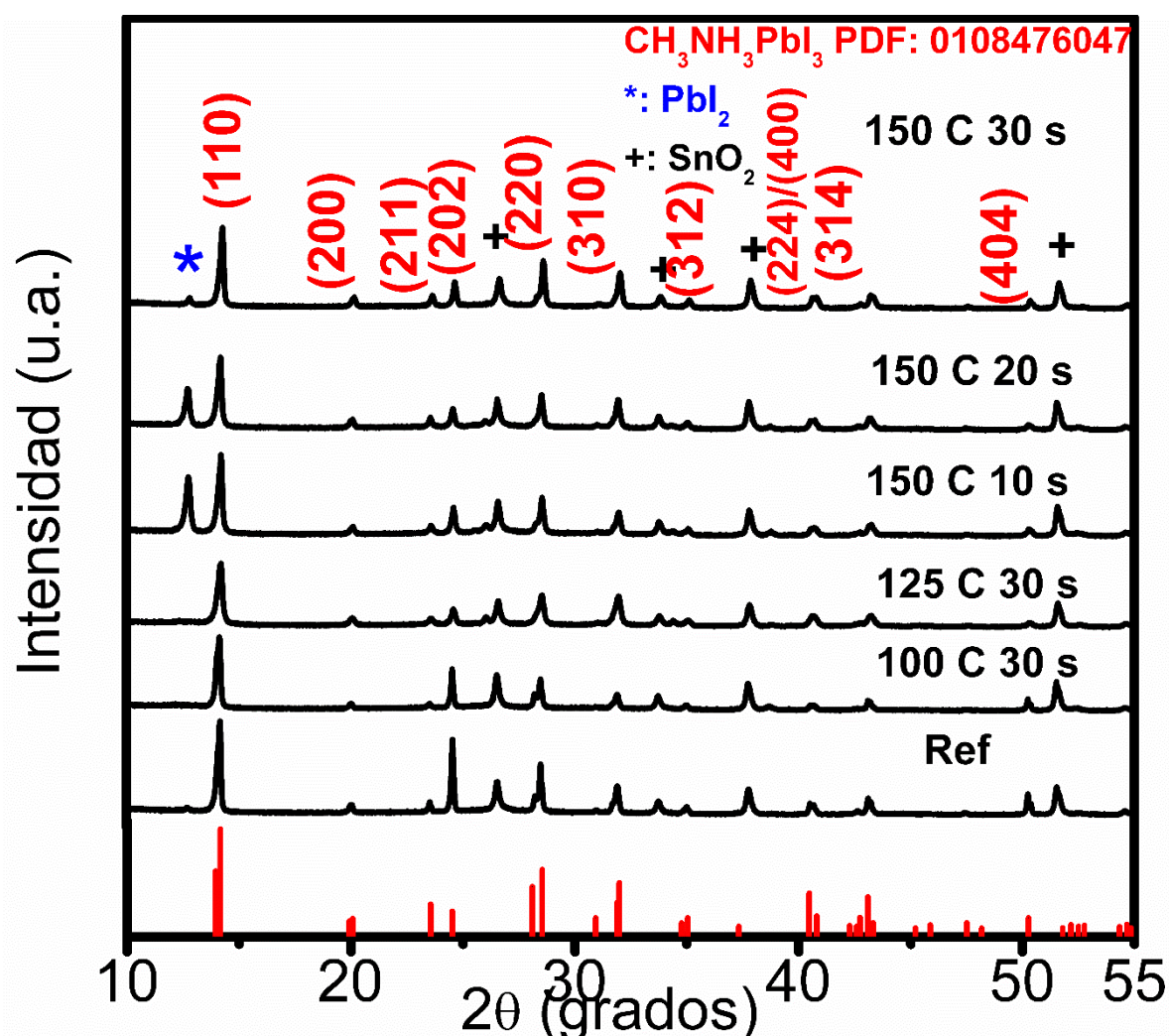


Figura 4.2: Patrón de difracción de rayos X correspondiente a las muestras horneadas por RTP a las condiciones indicadas. Reproducido con permiso de Elsevier: doi.org/10.1016/j.solener.2019.05.060

El tamaño promedio de cristal fue calculado utilizando la ecuación de Scherrer, descrita en el capítulo 2. El pico tomado para realizar el cálculo fue el pico con posición 2θ : 14.15° , que corresponde al plano (110) de la estructura tetragonal. Los resultados muestran que, la muestra Ref tiene un tamaño promedio de cristal de 66 nm, mientras que las muestras 150°C 10 s, 150°C 20 s, 150°C 30 s, 100°C 30 s y 125°C 30 s, tienen tamaños promedio de cristal de 72 nm, 71 nm, 80 nm, 80 nm y 72 nm; respectivamente. Se puede ver, que incrementar la temperatura y el tiempo del protocolo del RTP incrementa el

tamaño de cristal en comparación con la muestra Ref, lo que indica un mejoramiento en la calidad cristalina de la película delgada. Estos tratamientos por RTP ayudan a incrementar la calidad cristalina de las películas sin modificar la composición química de las mismas, y sin degradar el material.

4.1.2. Morfología

Las micrografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido de las muestras tratadas con RTP a las condiciones ya mencionadas se presentan en la figura 4.3. Se observa que, conforme se incrementa la temperatura de 100 °C hasta los 150 °C, la morfología se va modificando, observándose la coalescencia de los granos en la condición de 100 °C 30 s y 125 °C 30 s, hasta tener estructuras grandes y bien definidas, con granos grandes para la condición 150 °C 30 s. Estas estructuras son similares para las muestras 150 °C 10 s, observándose la reducción de las fronteras de grano, y reduciéndose los denominados pinholes en la superficie de las muestras, para las condiciones 150 °C 20 s y 150 °C 30 s.

Normalmente, los tratamientos por RTP producen granos grandes y coalescentes. Troughton y colaboradores realizaron tratamientos térmicos a altas temperaturas y de muy baja duración en películas delgadas de perovskita. Encontraron que, al realizar el tratamiento térmico, se obtienen granos grandes del material de hasta 30 μm . Encontraron también que se producen cristallitos del material muy grandes debido al calentamiento súbito del material y el substrato, lo que promueve la nucleación desde el substrato [5]. Kim y colaboradores obtuvieron granos grandes de la perovskita $(\text{FAPbI}_3)_{1-x}(\text{MAPbBr}_3)_x$ al procesarlas a 400 °C por 4 segundos. El catión formamidinio permitió el uso de una muy alta temperatura de procesamiento, además de permitir el crecimiento vertical de los granos en las películas [6]. En nuestro caso, se limitó la temperatura de tratamiento debido a la presencia del catión metilamonio y su inestabilidad térmica a muy altas temperaturas. Las condiciones de procesamiento que utilizamos permiten un crecimiento de los granos de perovskita y la coalescencia de los mismos.

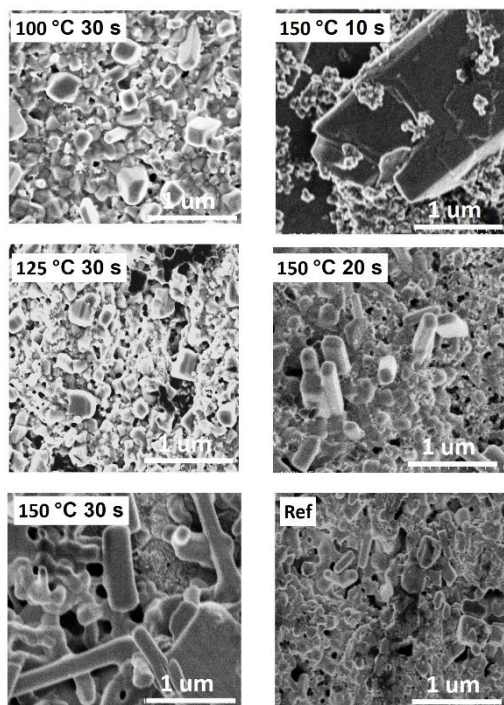


Figura 4.3: Micrografías de SEM para las muestras procesadas por RTP a las condiciones mostradas. Reproducido con permiso de Elsevier: doi.org/10.1016/j.solener.2019.05.060

4.1.3. Composición química

La figura 4.4 muestra los espectros de barrido de energía amplía de las muestras procesadas con RTP: 100 °C 10 s, 125 °C 10 s, 150 °C 10 s, 150 °C 20 s y 150 °C 30 s, respectivamente. En todos los casos, aparecen picos de fotoelectrones correspondientes a los elementos C, N, Pb y I, los cuales son los elementos constituyentes de la perovskita yoduro de plomo metilamonio. La intensidad relativa entre los picos de fotoelectrones no varía sistemáticamente en función del tiempo de RTP y la temperatura, así como se muestra en la figura. Un pico de oxígeno, centrado alrededor de 532 eV se encuentra presente en todas las muestras, y corresponde al oxígeno adventicio de las muestras. La baja intensidad de este pico descarta una oxidación en la muestra. El resto de los picos que permanecen sin asignar son picos Auger.

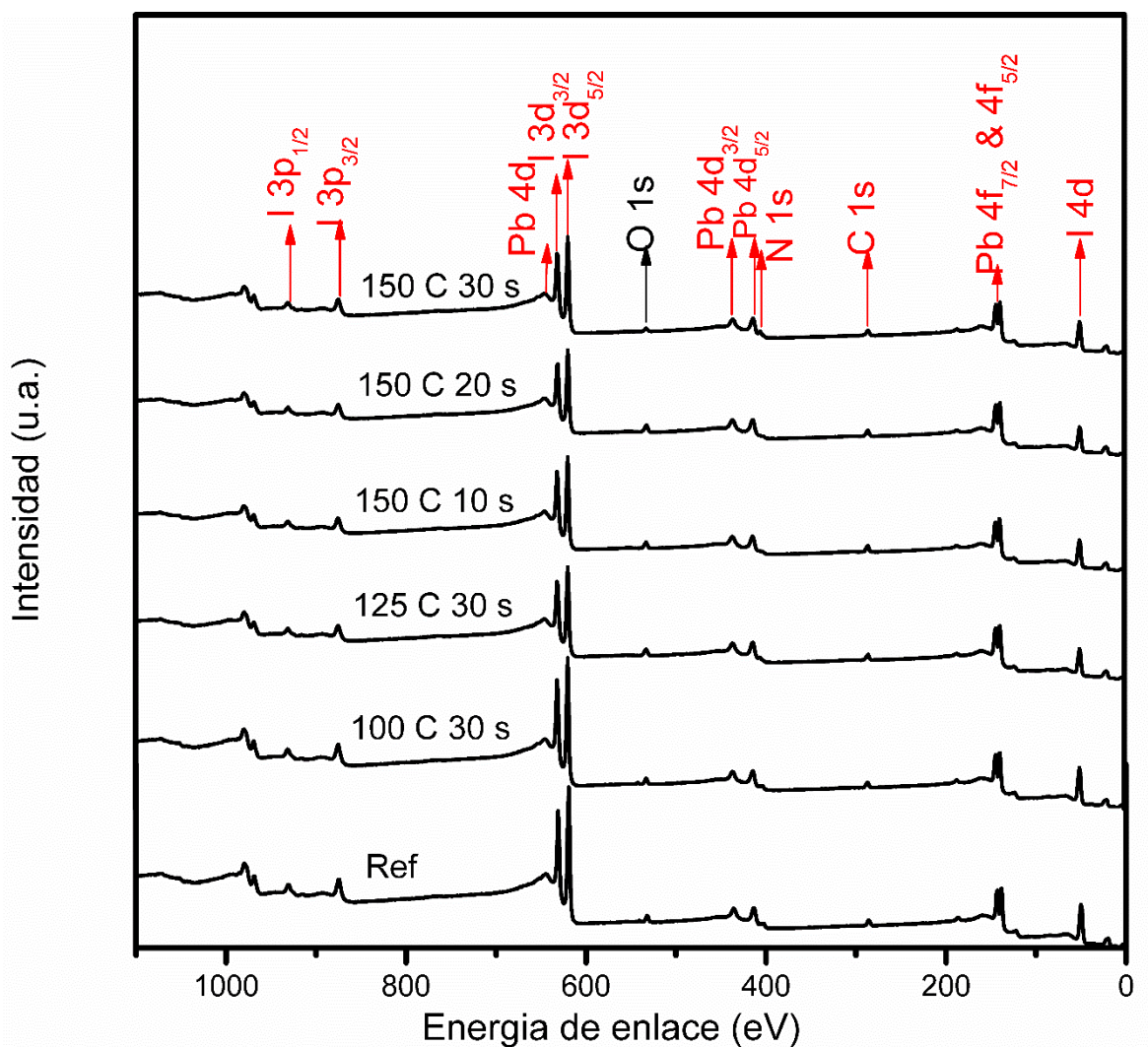


Figura 4.4: Espectro tipo survey de las muestras de perovskitas tratadas por RTP. Reproducido con permiso de Elsevier: doi.org/10.1016/j.solener.2019.05.060

Los espectros de alta resolución de los niveles C 1s, N 1s, Pb 4f y I 3d, obtenidos para las muestras son analizados en la figura 4.5. A todos los espectros tipo survey y de alta resolución se les realizó la corrección de compensación de carga a partir del pico de C 1s correspondiente al carbono adventicio. Para el nivel C 1s, en todos los casos aparece un pico centrado en una energía de enlace de 284.6 eV, el cual corresponde al carbono adventicio. Todas las muestras tienen un pico de fotoelectrones centrado alrededor de 285.8 eV, el cual corresponde al C del catión CH_3NH_3^+ , como ya se discutió en el capítulo anterior [7]. Es importante resaltar, que a partir de los 125 °C, aparece un pico centrado en

288.9 eV, el cual se asigna como a un pico de fotoelectrones debido al enlace C=O, que podría deberse a la descomposición parcial de la perovskita debido a la humedad o a la muy alta temperatura utilizada [8]. Para el nivel N 1s, se puede apreciar en todos los casos, un pico centrado en 402 eV, que corresponde al enlace C-N del catión orgánico [9]. Así como en el capítulo anterior, se puede detectar en todos los casos un pico de fotoelectrones que corresponde a cadmio elemental, que se asigna como la señal Cd 3d_{5/2} con energía de enlace de 405.6 eV. Esta señal de cadmio elemental se atribuye a pequeñas cantidades de Cd que difunden desde el sustrato de CdS, así como ocurrió en el caso anterior [10]. En el nivel Pb 4f, se puede apreciar que en todos los casos, aparece un pico de fotoelectrones, con componente Pb 4f_{7/2} centrado alrededor de 138.1 eV, el cual corresponde al estado de oxidación Pb²⁺ en la perovskita CH₃NH₃PbI₃. El doblete Pb 4f_{5/2} de este estado de oxidación está centrado en una energía de enlace de 142.96 eV. La componente espín-órbita en este caso es de 4.88 eV. En cuanto al doblete I 3d, en todas las muestras aparece un pico de fotoelectrones con componente I 3d_{5/2} centrado en 618.88 eV, el cual corresponde al estado de oxidación I⁻ de la perovskita. El doblete I 3d_{3/2} se encuentra centrado en 630.38 eV, con una componente espín-órbita ΔE de 11.5 eV. Estos valores de energía de enlace para los elementos plomo y yodo son congruentes con los valores reportados en la literatura [11]. Es importante notar que, en ningún caso, se aprecian componentes extras en los picos de Pb y I que indiquen la presencia de otros estados de oxidación correspondientes a óxidos o al precursor PbI₂. Usualmente, los valores de energía de enlace para el plomo en películas delgadas de PbI₂ se encuentran a energías de enlace ligeramente mayores [12]. Esto nos brinda evidencia de que el proceso de RTP no altera la composición química de las películas delgadas después de haberlo realizado, lo que permite procesarlas a temperaturas mayores de 100 °C.

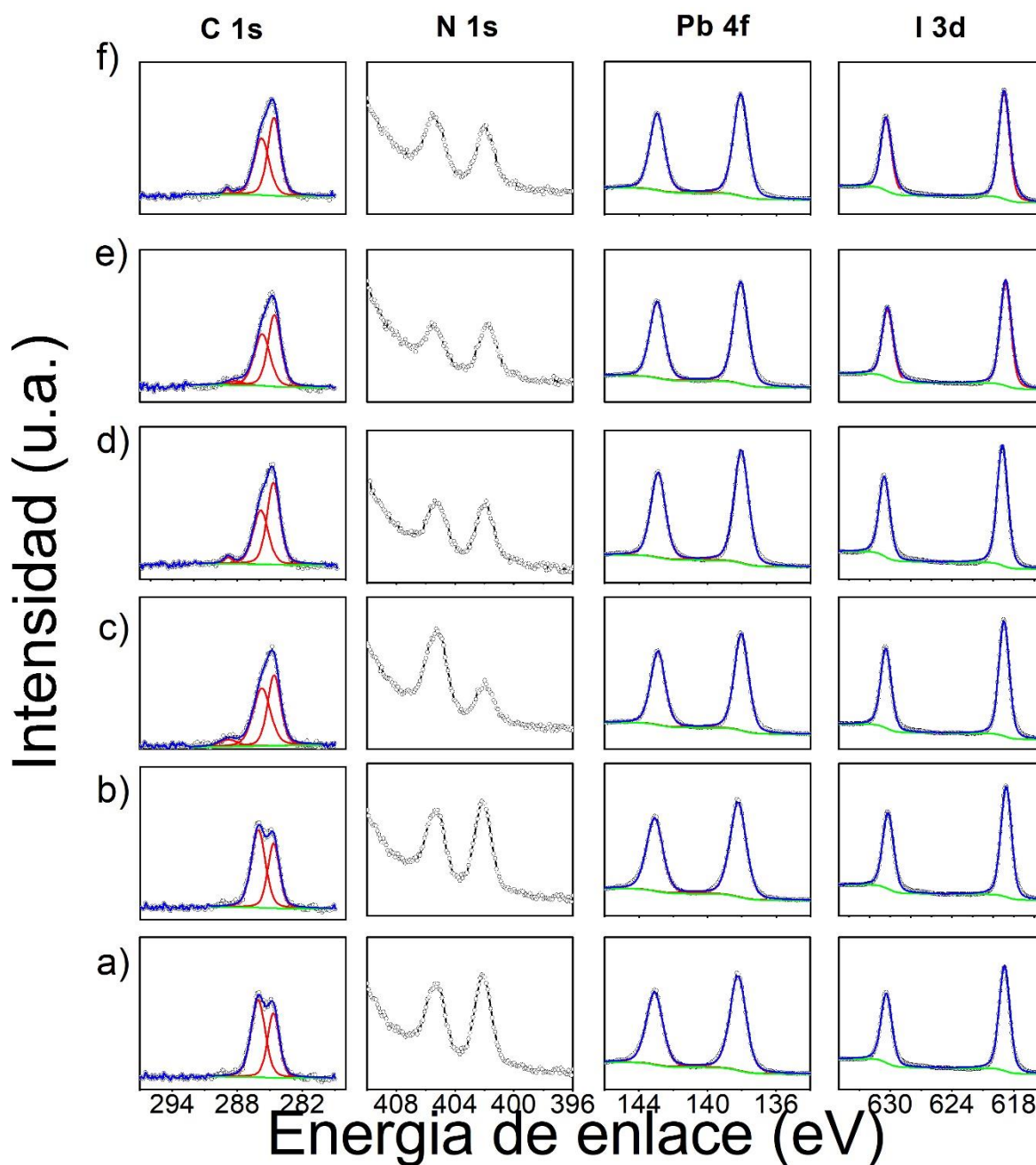


Figura 4.5: Espectros de alta resolución de los niveles C 1s, N 1s, Pb 4b e I 3d, para las muestras procesadas por RTP a: b) 100 °C por 10 s, c) 125 °C por 10 s, d) 150 °C por 10 s, e) 150 °C por 20 s, f) 150 °C por 30 s, respectivamente. Para comparar, se muestran los espectros de alta resolución de la muestra de referencia: a). Reproducido con permiso de Elsevier: doi.org/10.1016/j.solener.2019.05.060

4.1.4. Propiedades ópticas

Los espectros de absorbancia de las muestras, junto a la referencia, se presentan en la figura 4.6. Se observa que la absorbancia se incrementa sistemáticamente en función de la temperatura del tratamiento térmico rápido. También se puede observar un incremento en la línea base de la medición, lo cual se puede deber a un incremento en la dispersión de la luz en el material debido al efecto de una morfología no uniforme y granos grandes, lo cual se relaciona con los resultados obtenidos por micrografía de SEM, en donde se aprecia una evolución a una morfología de granos grandes y no uniformes en función de la temperatura. En todos los casos, se puede apreciar que existe un incremento abrupto en la absorción en el rango de longitudes de onda de 750-800 nm, lo cual indica que las películas delgadas poseen una transición directa permitida. Este comportamiento es típico de este material, además, no se aprecia un cambio sistemático en la posición del incremento en la absorbancia en función de la temperatura, lo que indica que no cambia el valor de la brecha de energía en función de la temperatura.

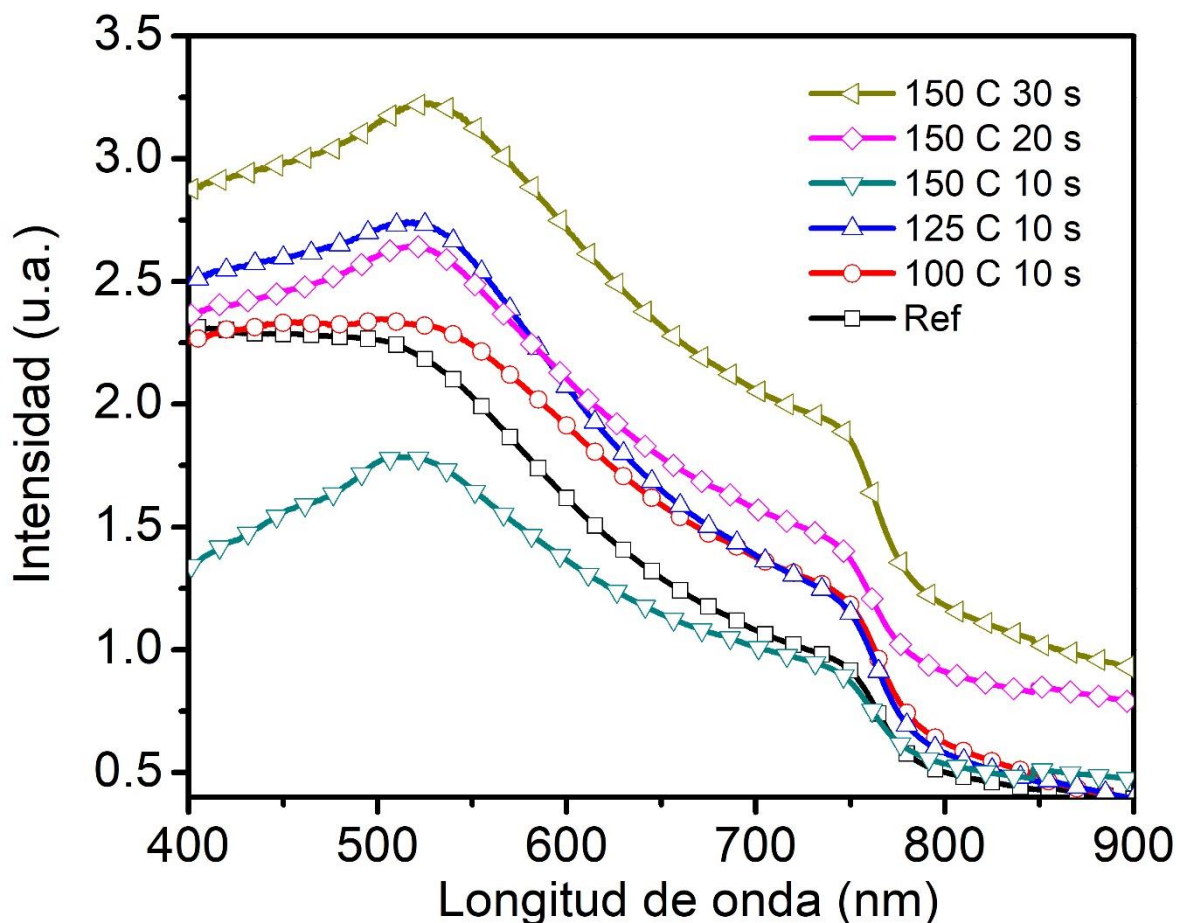


Figura 4.6: Espectros de absorción obtenidos para las muestras procesadas por RTP a 100 °C por 10 s, 125 °C por 10 s, 150 °C por 10 s, 150 °C por 20 s y 150 °C por 30 s, respectivamente. Reproducido con permiso de Elsevier: doi.org/10.1016/j.solener.2019.05.060

El análisis de las curvas Tauc calculadas utilizando los espectros de absorción previamente medidos se presenta en la figura 4.7. En todos los casos, la brecha de energía del material es una brecha de energía directa, la cual es consistente con el ajuste realizado con $n=2$ en la curva Tauc, que indica una transición directa permitida. El valor de la brecha de energía se calculó en el rango de 1.56 – 1.58 eV, el cual es consistente con los valores de brecha de energía reportados para películas delgadas del mismo material [13].

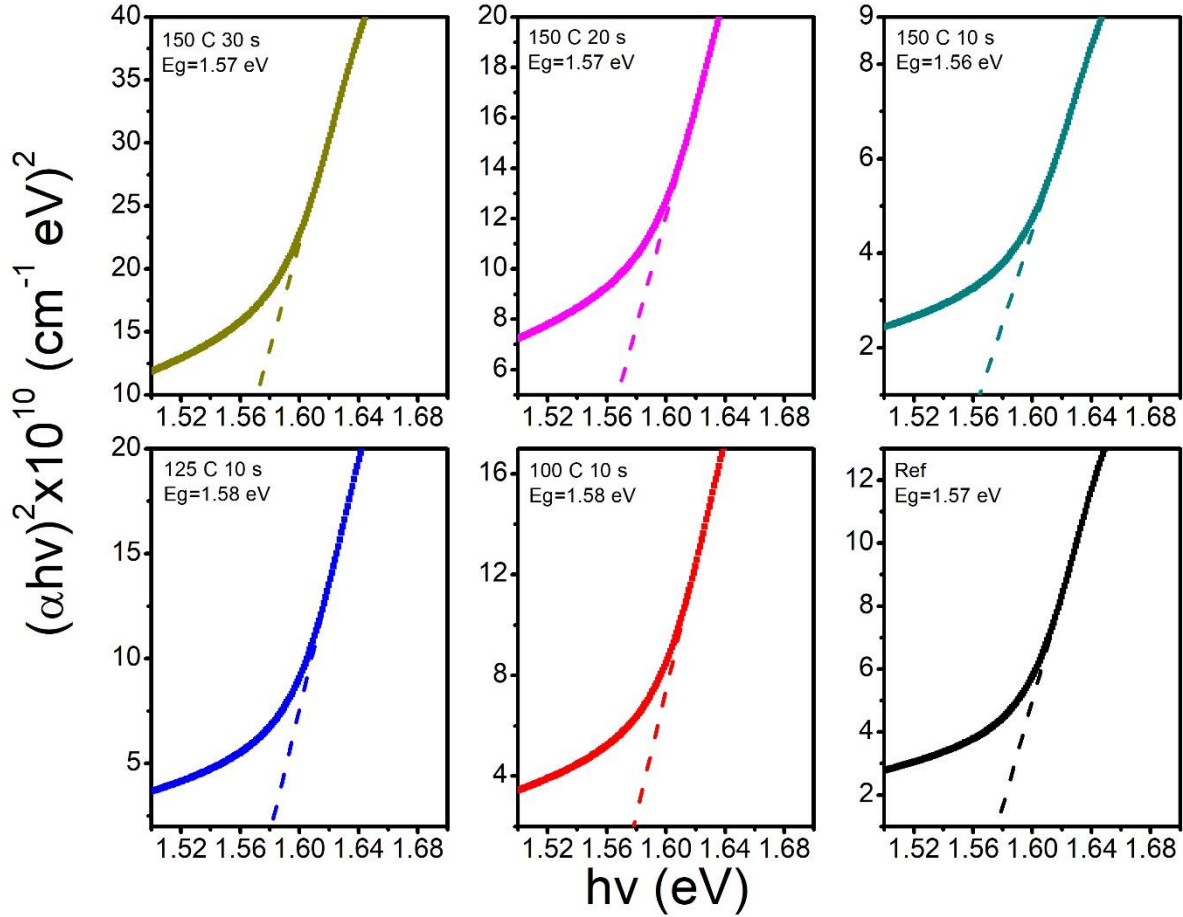


Figura 4.7: Curvas Tauc obtenidas a partir de los espectros de absorción de las muestras: 100 C 10 s, 125 C 10 s, 150 C 10 s, 150 C 20 s, 150 C 30 s y la muestra de referencia. Reproducido con permiso de Elsevier: doi.org/10.1016/j.solener.2019.05.060

4.1.5. Propiedades eléctricas

Las propiedades eléctricas de las muestras se estudian mediante sus curvas I-V, obtenidas para las muestras, y presentadas en la figura 4.8. La conductividad del material se calculó en el orden de $10^{-6} (\Omega \text{ cm})^{-1}$, valores son consistentes con los reportados en la literatura [14]. No se observan cambios significativos en el valor del orden de magnitud de la conductividad después de los tratamientos térmicos. El único cambio apreciable es en el valor de la resistencia, que se puede notar debido al incremento en las pendientes de las curvas. Las muestras que poseen una mayor pendiente tienen una resistencia ligeramente menor. En particular, el cambio es más apreciable en las muestras que se procesaron a

mayor temperatura de tratamiento por RTP, lo cual lo atribuimos a los cambios producidos en la morfología durante dichos tratamientos, a mayores temperaturas observamos granos más grandes, lo cual puede contribuir en la reducción de la resistencia del material.

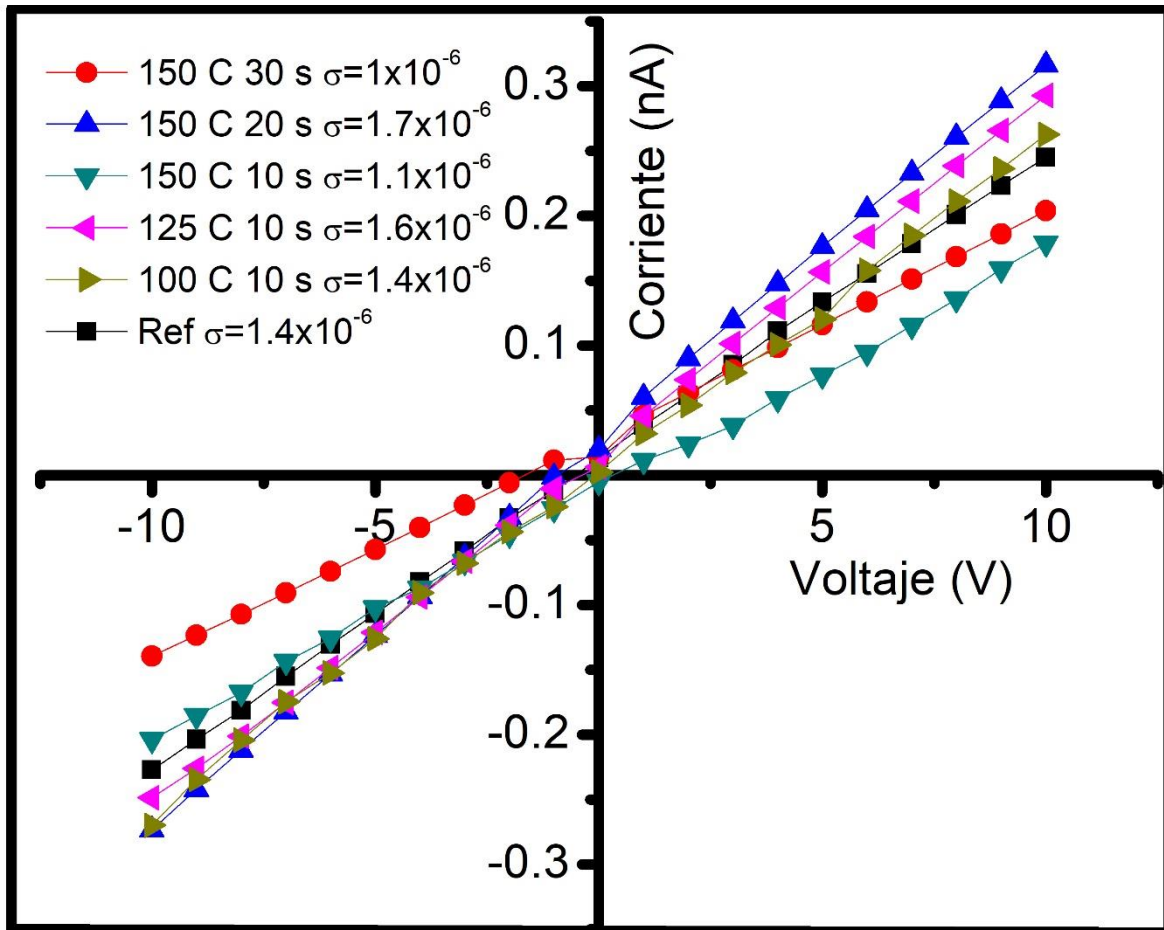


Figura 4.8: Curvas I-V obtenidas para las muestras procesadas por RTP a 100 °C por 10 s, 125 °C por 10 s, 150 °C por 10 s, 150 °C por 20 s y 150 °C por 30 s, respectivamente. La muestra de referencia se muestra en la figura.

La figura 4.9 muestra las curvas de fotorespuesta de las películas delgadas procesadas por RTP a: 100 °C por 10 s, 125 °C por 10 s, 150 °C por 10 s, 150 °C por 20 s y 150 °C por 30 s. Como referencia, se muestra también la curva de fotorespuesta de la muestra de referencia. El voltaje aplicado en todos los casos fue de 10 V. Todas las muestras son fotoconductoras, debido al incremento en la corriente al momento de iluminar las muestras. La fotosensibilidad calculada para cada una de las muestras fue: Ref: $S=35$, 100 C

10 s: S=55, 125 C 10 s: 31, 150 C 10 S: 91, 150 C 20 s: S=69, 150 C 30 s: S=55. Se puede apreciar que, comparadas con las muestras de referencia, hay un incremento notable en la fotosensibilidad, de al menos al doble de su valor de referencia. El incremento en la sensibilidad se atribuye al mejoramiento de la superficie de las muestras en función del tratamiento por RTP, conforme se incrementa la temperatura debido al mejoramiento en el tamaño de cristal y en la morfología de los granos. El incremento en la fotosensibilidad se relaciona con una mejor calidad eléctrica del material [15].

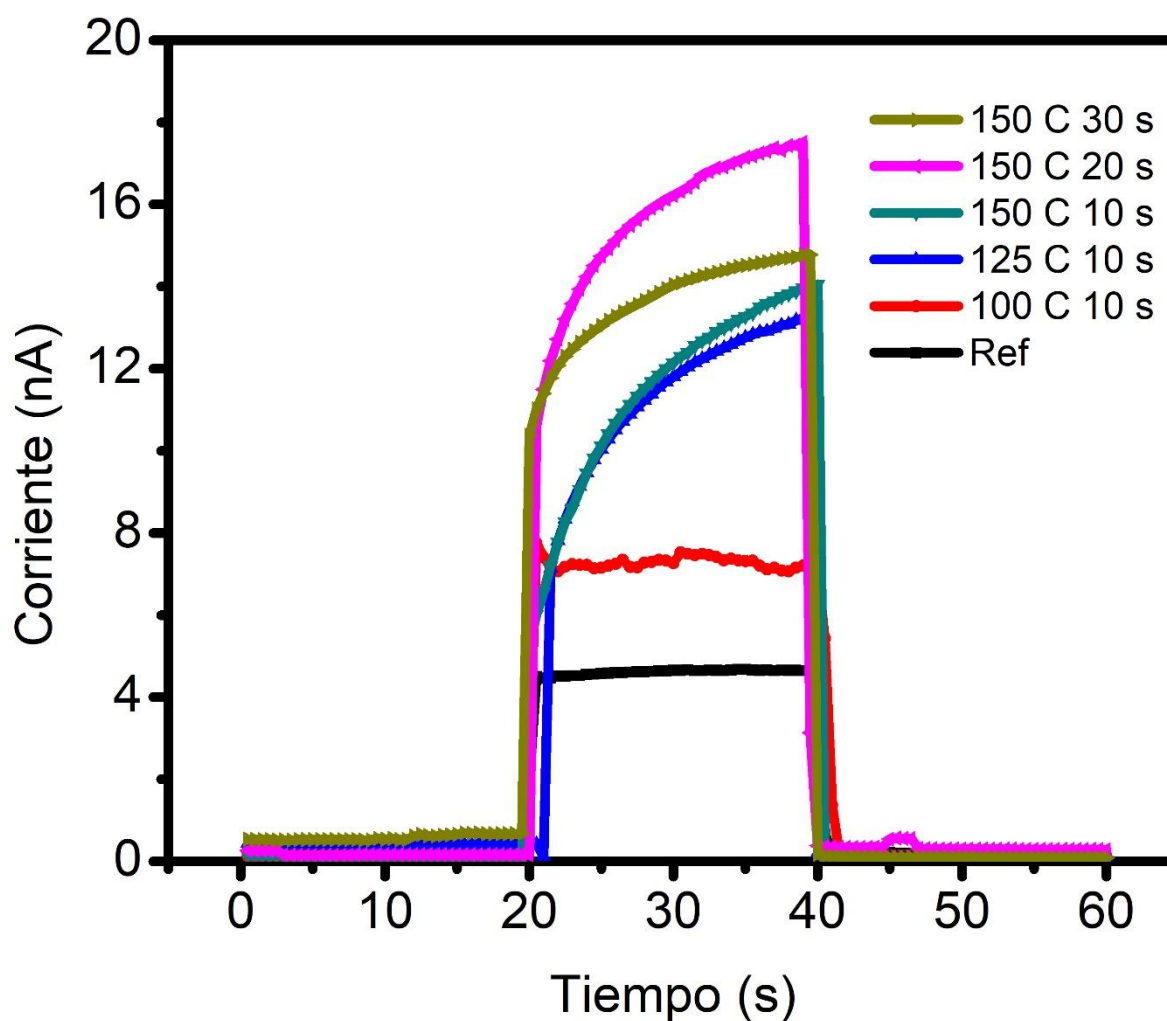


Figura 4.9: Curvas de fotorespuesta de las muestras procesadas por RTP a las condiciones mostradas. Reproducido con permiso de Elsevier: doi.org/10.1016/j.solener.2019.05.060

La tabla 4.1 es un resumen de los resultados de tamaño de cristal promedio, brecha de energía prohibida, conductividad y fotosensibilidad de las muestras medidas en los experimentos.

Tabla 4.1: Resumen de las propiedades medidas para las muestras de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ post RTP

Muestra	Tamaño de cristal (nm)	Brecha de energía (eV)	Conductividad $\times 10^{-6} (\Omega \text{ cm})^{-1}$	Fotosensibilidad
Ref	66	1.57	1.4	35
100C10s	72	1.58	1.4	55
125C10s	71	1.58	1.6	31
150C10s	80	1.56	1.1	91
150C20s	80	1.57	1.7	69
150C30s	72	1.57	1	55

4.1.6. Dispositivos fotovoltaicos

La figura 4.10 muestra los dispositivos fotovoltaicos de las muestras. Los parámetros fotovoltaicos para cada una de las muestras se muestran en la tabla 4.2. Se puede apreciar que, tanto el voltaje como la corriente se incrementan conforme se incrementa la temperatura del tratamiento por RTP. Esto lo atribuimos al mejoramiento en las propiedades eléctricas después de los tratamientos. La mejor condición de RTP se dio para la muestra con J_{sc} de 1.82 mA/cm^2 , V_{oc} de 0.74 V , FF de 0.43 y una eficiencia del 0.6% , comparada con la muestra de referencia, que obtuvo J_{sc} de 0.9 mA/cm^2 , V_{oc} de 0.5 V , FF de 0.3 y una eficiencia del 0.3% . El incremento en la eficiencia fue del 50% , lo que demuestra la efectividad del tratamiento por RTP para mejorar las propiedades fotovoltaicas de las películas delgadas de perovskita. La muestra horneada a 100°C no presentó un incremento significativo en el voltaje de circuito abierto, pero si en la corriente de corto circuito, debido al mejoramiento en el contacto eléctrico entre el electrodo y el material después del RTP. Se observa un incremento en el voltaje en función de la temperatura de horneado, el cual

implica un mejoramiento en la calidad de la película, así como se evidencia con el mejoramiento en la morfología, la cristalinidad y la propiedad eléctrica. El incremento en el voltaje de circuito abierto es debido a la reducida densidad de defectos presentes en la muestra, lo que mejora la propiedad eléctrica de las películas delgadas y, por consecuencia, las propiedades fotovoltaicas de la perovskita.

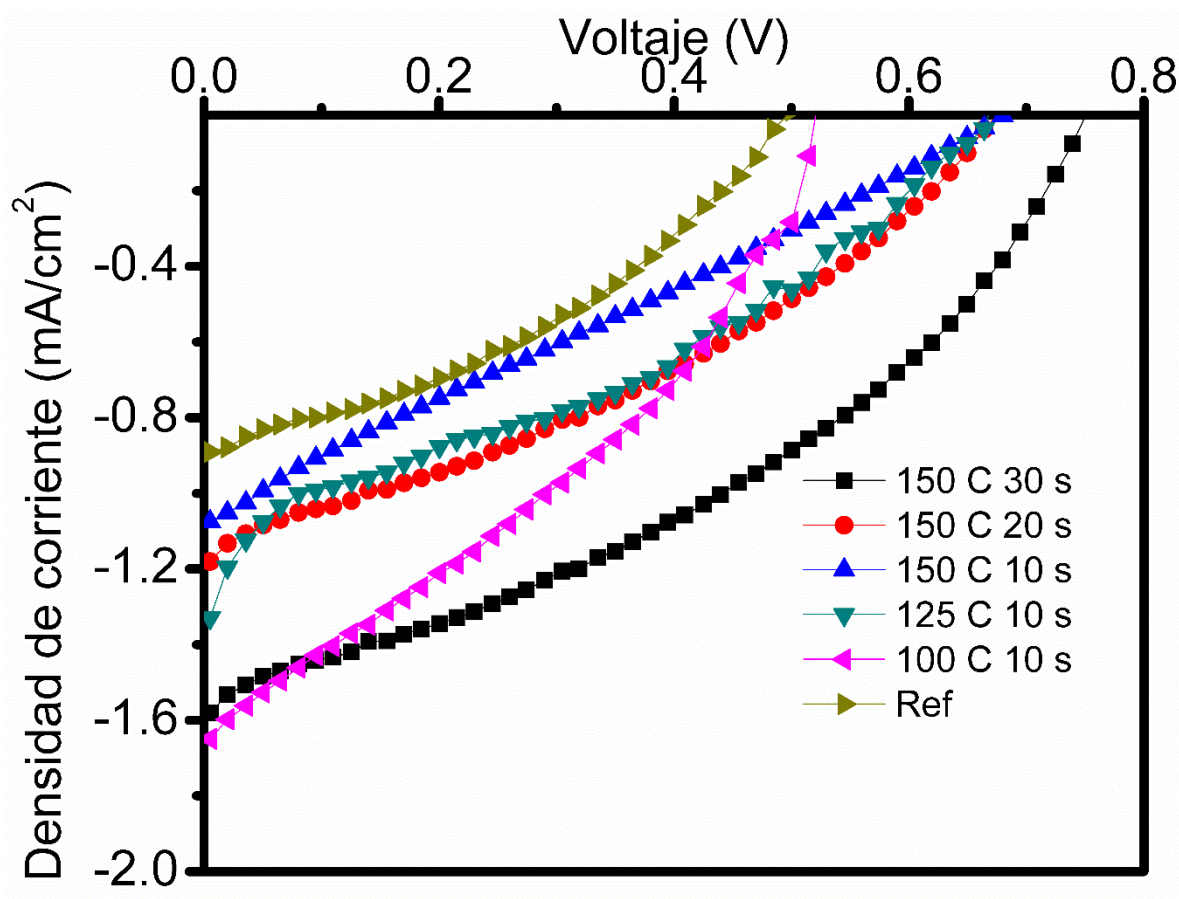


Figura 4.10: Curvas J-V de las celdas solares procesadas a las condiciones de RTP: 100 °C por 10 s, 125 °C por 10 s, 150 °C por 10 s, 150 °C por 20 s y 150 °C por 30 s. Para comparar, se muestra también la curva J-V de la muestra de referencia. Reproducido con permiso de Elsevier: doi.org/10.1016/j.solener.2019.05.060

Tabla 4.2: Resumen de los parámetros fotovoltaicos de las muestras procesadas por RTP

Muestra	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	Eficiencia (%)
Ref	0.9	0.5	0.3	0.3
100 C 10 s	1.65	0.53	0.34	0.3
125 C 10 s	1.33	0.66	0.3	0.27
150 C 10 s	1.09	0.66	0.26	0.2
150 C 20 s	1.18	0.7	0.3	0.3
150 C 30 s	1.82	0.74	0.43	0.6

Como conclusión, el procesamiento de la película delgada de $CH_3NH_3PbI_3$ mejoró la cristalinidad y la morfología de las películas delgadas, lo que trajo como consecuencia un mejoramiento en la propiedad eléctrica del material. Debido a esto, las propiedades fotovoltaicas del material se ven mejoradas, trayendo un incremento en la eficiencia del 0.3% para la muestra de referencia a un 0.6% con la muestra tratada por RTP a 150 °C por 30 segundos.

En la siguiente sección, se estudiará el efecto del tratamiento por RTP en la película precursora PbI_2 y su efecto en la perovskita.

4.2. Efecto del RTP en la película de PbI_2

4.2.1. Estructura cristalina

La figura 4.11 muestra los patrones de difracción de rayos X de las muestras. Se puede apreciar que, aparecen picos de difracción en las posiciones 2θ de: 13.9°, 14.17°, 20.09°, 24.53°, 28.17°, 28.56°, 31.99°, 35.12°, 40.5°, 40.79°, 43.12° y 50.17°; que corresponden a los planos cristalinos de la estructura tetragonal del compuesto $CH_3NH_3PbI_3$. Cuando se incrementa la temperatura a 200 °C, se aprecia que existe un cambio en la orientación preferencial de las películas delgadas en el plano (202), donde la máxima intensidad de dicho pico se alcanza a los 250 °C. Al realizar el tratamiento a 300 °C la intensidad del pico se vuelve menor en comparación con las otras dos temperaturas. Al analizar el efecto de mantener la temperatura a 250 °C y variar el tiempo por 10 s, 30 s, 45 s y 60 s, se aprecia que se mantiene la orientación preferencial en el plano (202) hasta los

30 segundos, y cuando se pasa a 45 segundos, la intensidad del pico comienza a bajar, hasta tomar el carácter policristalino de la muestra de referencia.

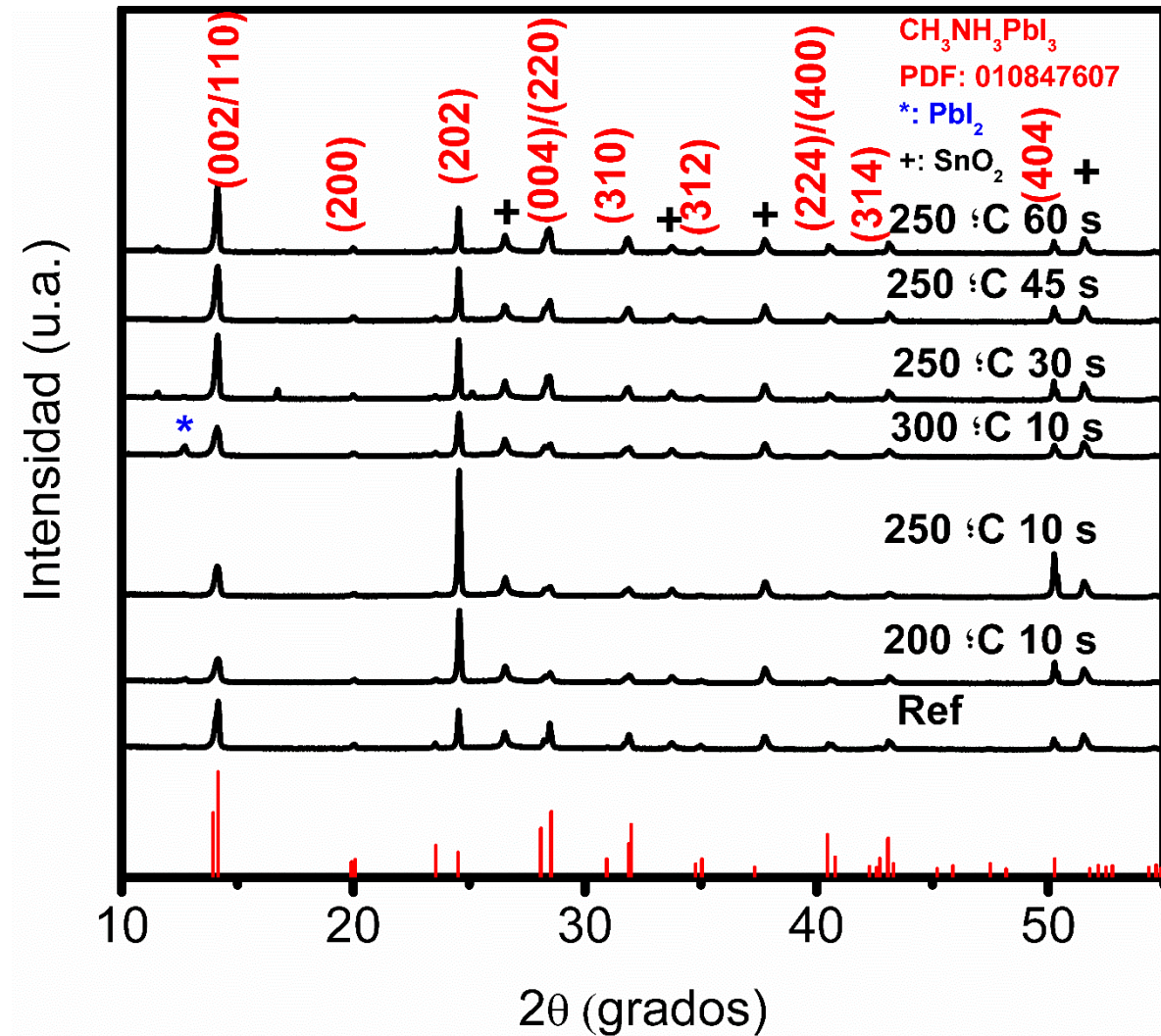


Figura 4.11: Patrones de difracción de rayos X de las muestras de perovskita obtenidas a partir de una película precursora de PbI_2 tratada por RTP a las condiciones: 200 °C por 10 s, 250 °C por 10 s, 300 °C por 10 s, 250 °C por 30 s, 250 °C por 45 s y 250 °C por 60 s. Para comparar, se muestra el patrón de difracción de la muestra de referencia. Reproducido con permiso de Elsevier: doi.org/10.1016/j.solener.2019.05.060

Para comprender el efecto del RTP en la película precursora de PbI_2 , en la figura 4.12 se presentan los patrones de difracción de las películas de PbI_2 procesadas por RTP a las

condiciones dadas. Como referencia, se muestra el patrón de difracción de rayos X de la muestra estándar. Se escoge este rango de posiciones 2θ , debido a la orientación preferencial que muestra la película delgada en el plano (001) de la estructura hexagonal. Se observa que, el tratamiento de RTP mueve el pico centrado en 12.67° , hasta 12.75° . El incremento en el ángulo 2θ , indica una menor distancia interplanar para el plano (001), y con ello, un menor parámetro de red.

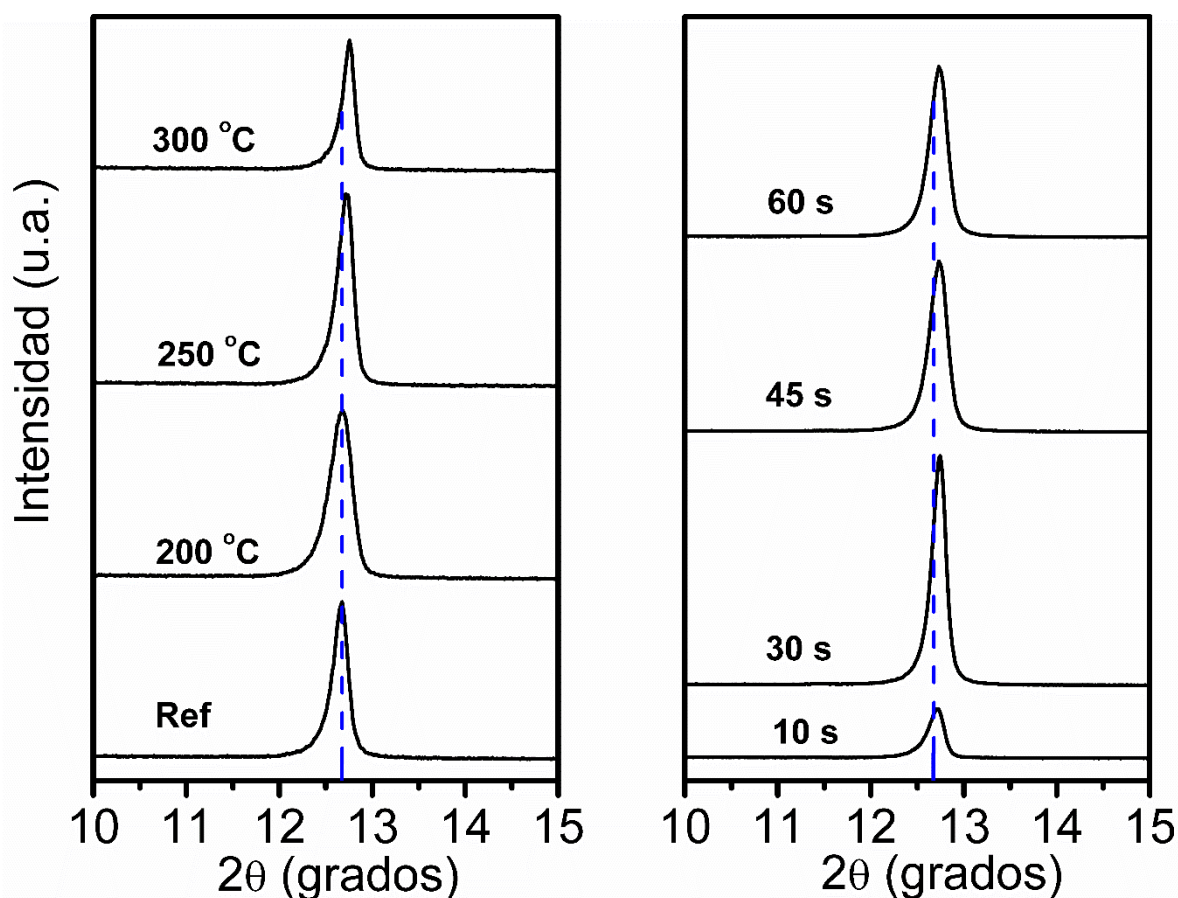


Figura 4.12: Patrones de difracción de rayos X de las películas delgadas de PbI_2 procesadas por RTP a las siguientes condiciones: 200°C 10 s, 250°C 10 s, 300°C 10 s, 250°C 30 s, 250°C 45 s y 250°C 60 s. Para comparar, se muestra la muestra de referencia. Reproducido con permiso de Elsevier: doi.org/10.1016/j.solener.2019.05.060

4.2.2. Morfología

Las micrografías de SEM obtenidas de las muestras se presentan en la figura 4.13. Las muestras de la perovskita obtenida son las figuras 4.13a-h. Las micrografías de las películas de PbI_2 tratadas por RTP correspondientes se muestran en la misma figura (figura 4.13i-p). La morfología de las películas de PbI_2 sufre una evolución de tener una microestructura formada por granos en forma de placas, la cual es una morfología típica en películas de PbI_2 obtenidas por spin coating [12], a una morfología cada vez más compacta conforme se incrementa la temperatura del tratamiento. Se observa la coalescencia de los granos, al notarse que las fronteras de grano son más grandes y al reducirse la cantidad de huecos en comparación con la muestra de referencia. La coalescencia de los granos es un fenómeno típico que ocurre en películas semiconductoras inorgánicas al ser procesadas por RTP [16]. El efecto es más notorio en la película precursora de PbI_2 procesada a 300 °C por 10 s (figura 4.13l). Al mantener la temperatura constante en 250 °C y variar el tiempo desde 10 segundos hasta 60 segundos (figura 4.13m-p), se aprecia mayor coalescencia de los granos, hasta lograr el mismo efecto que se obtuvo al hornear a una temperatura de 300 °C por 10 segundos. Las micrografías de las perovskitas correspondientes (figura 4.12a-h) muestran que, la película de referencia presenta una morfología irregular, con granos de diversos tamaños. Al usar las películas precursoras tratadas con RTP, se aprecia que la perovskita resultante es más homogénea y con granos bien definidos y uniformes. La película que presentó la mayor uniformidad en su morfología y la menor cantidad de huecos es la muestra en la que se usó una película precursora de PbI_2 tratada por RTP a las condiciones: 250 °C por 10 s. Al mantener fija la temperatura en 250 °C y variar el tiempo en 10 s, 30 s, 45 s y 60 s (figura 4.13e-h), se aprecia que la morfología más uniforme es cuando el tratamiento se da por 10 s. Al aumentar el tiempo, se puede apreciar que las fronteras de grano se ven más definidas, lo que indica menor coalescencia. Esto puede deberse al cambio en la morfología de la película de PbI_2 . Es bien conocido que la microestructura de la película de PbI_2 tiene un efecto directo sobre la morfología final de la perovskita por el método secuencial en dos pasos. Por ejemplo, al incluir aditivos con base Lewis a la solución de PbI_2 , se puede controlar la morfología de la película precursora, a manera que se obtenga una microestructura porosa que permita una buena difusión del

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ para obtener una conversión completa a $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, además de permitir tener una morfología uniforme y compacta [17]. En nuestro caso, logramos modificar la microestructura de la película delgada de PbI_2 utilizando únicamente los tratamientos por RTP, y por ende, modificamos la morfología y las propiedades cristalinas de la perovskita final, sin la necesidad de utilizar aditivos nocivos para la salud y el medio ambiente. En ambos casos, al variar la temperatura y al fijar la temperatura en 250°C y variar el tiempo, la mejor morfología de la perovskita se obtuvo al hornear la película de PbI_2 por RTP a 250°C por 10 s.

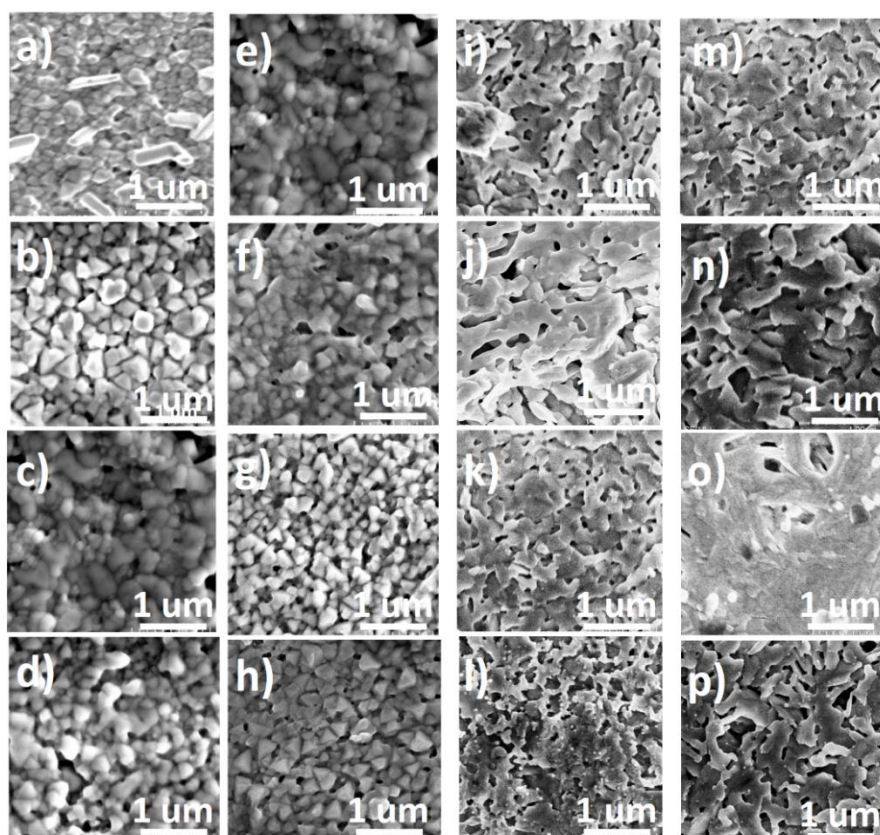


Figura 4.13: a-h): Micrografías de SEM de las perovskitas obtenidas al usar películas delgadas de PbI_2 sin hornear por RTP y horneadas a las siguientes condiciones 200°C por 10 s, 250°C por 10 s, 300°C por 10 s, 250°C por 10 s, 250°C por 30 s, 250°C por 45 s y 250°C por 60 s, respectivamente; i-p): micrografías de SEM de las películas delgadas de PbI_2 correspondientes. Reproducido con permiso de Elsevier:

doi.org/10.1016/j.solener.2019.05.060

4.2.3. Composición química

La figura 4.14a muestra los espectros tipo survey de las películas de perovskita obtenidas a partir de una película precursora de PbI_2 tratada por RTP a las condiciones: 200 °C por 10 s, 250 °C por 10 s y 300 °C por 10 s. Para comparar, se muestra el espectro tipo survey de la muestra de perovskita obtenida a partir de una película de PbI_2 sin tratamiento por RTP. Se puede apreciar que, en todos los casos aparecen picos de fotoelectrones debido a la presencia de los elementos, C, N, Pb y I, que corresponden a la composición de la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. El pico de O presente se debe a la presencia de contaminantes superficiales por el carbono adventicio. La figura 4.14b muestra los espectros tipo survey de las películas de perovskita obtenidas de una película precursora de PbI_2 tratada por RTP a las condiciones: 250 °C por 10 s, 250 °C por 30 s, 250 °C por 45 s y 250 °C por 60 s. Para comparar, se muestra la película de referencia. Los picos de fotoelectrones presentes son debido a los elementos presentes en la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, y como en el caso anterior, se aprecia un pico de O debido al carbono adventicio debido a los contaminantes en la superficie de la muestra. Este resultado nos indica que, al utilizar las películas precursoras tratadas por RTP, se obtiene una composición química similar al no utilizar el tratamiento por RTP, lo que puede ayudar a mejorar sus propiedades sin modificar la estequiometría.

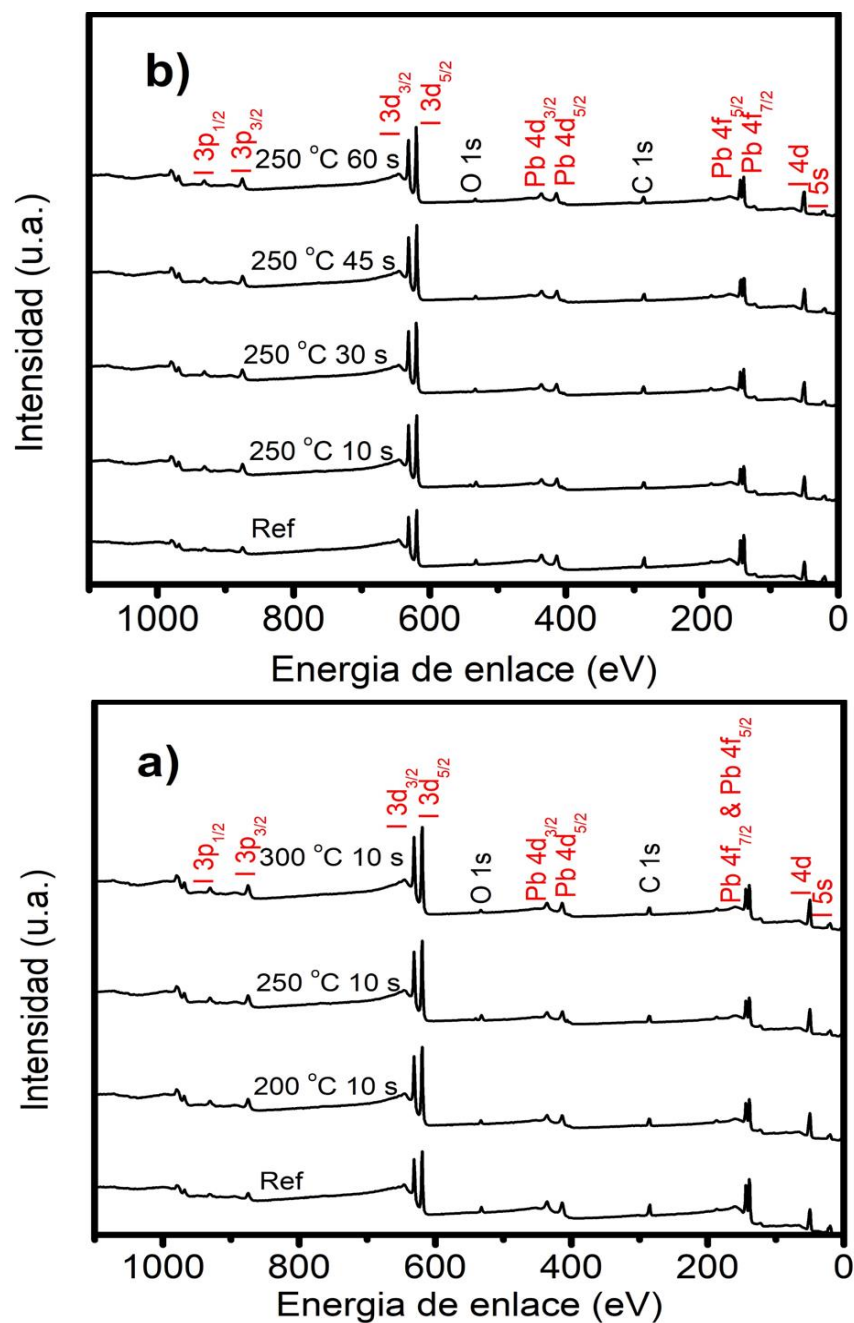


Figura 4.14: a) Espectros tipo survey de las películas de perovskita obtenidas a partir de una película precursora de PbI_2 tratada por RTP a las siguientes condiciones: 200 °C por 10 s, 250 °C por 10 s y 300 °C por 10 s; b) espectros tipo survey de las películas de perovskita obtenidas a partir de una película precursora de PbI_2 tratada por RTP a las siguientes condiciones: 250 °C por 10 s, 250 °C por 30 s, 250 °C por 45 y 250 °C por 60 s. En ambos casos, se muestra la película de referencia. Reproducido con permiso de Elsevier: doi.org/10.1016/j.solener.2019.05.060

Para determinar los estados de oxidación de los elementos presentes en las películas delgadas de perovskita, se analizaron los espectros de alta resolución de los niveles C 1s, N 1s, Pb 4f e I 3d, así como se muestra en la figura 4.15, para las muestras. Los espectros del nivel C 1s muestran que en todos los casos, el espectro puede ser deconvolucionado en dos picos, cada uno centrado en 284.6 eV, que corresponde al enlace C–C presente en el carbono adventicio. El pico centrado alrededor de 286 eV, corresponde al C presente en el catión CH_3NH_3^+ de la perovskita. El espectro del nivel N 1s posee dos componentes: una centrada alrededor de 402 eV, correspondiente al nitrógeno del catión orgánico y otra centrada alrededor de 405.5 eV, que corresponde a Cd que difunde a través del substrato hacia la superficie de la muestra. En los niveles Pb 4f, cada espectro puede descomponerse en dos dobletes: el doblete Pb 4f_{7/2} con energía de enlace de 138.09 eV, correspondiente al plomo con estado de oxidación Pb^{+2} , y su correspondiente pico doblete Pb 4f_{5/2} con energía de enlace centrada en 142.97 eV. Todos los dobletes tienen una componente espín-órbita $\Delta E=4.88$ eV y tienen una relación de intensidad de 3:4. Los niveles I 3d poseen también un pico doblete I 3d_{5/2} con energía de enlace en 618.98 eV, que corresponde al yodo con estado de oxidación I^- , y su respectivo doblete I 3d_{3/2} con energía de enlace 630.48 eV y una componente espín-órbita $\Delta E=11.5$ eV. No se observa un apreciable cambio en los estados de oxidación de los elementos presentes en la muestra de referencia, así como tampoco se observan cambios significativos en el ancho del pico (FWHM) de los picos del plomo y el yodo, lo que indica que no existen compuestos con otros estados de oxidación en la superficie de la muestra. Esto confirma la capacidad de obtener películas de perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ a partir de películas precursoras de PbI_2 tratadas por RTP sin modificar su composición final.

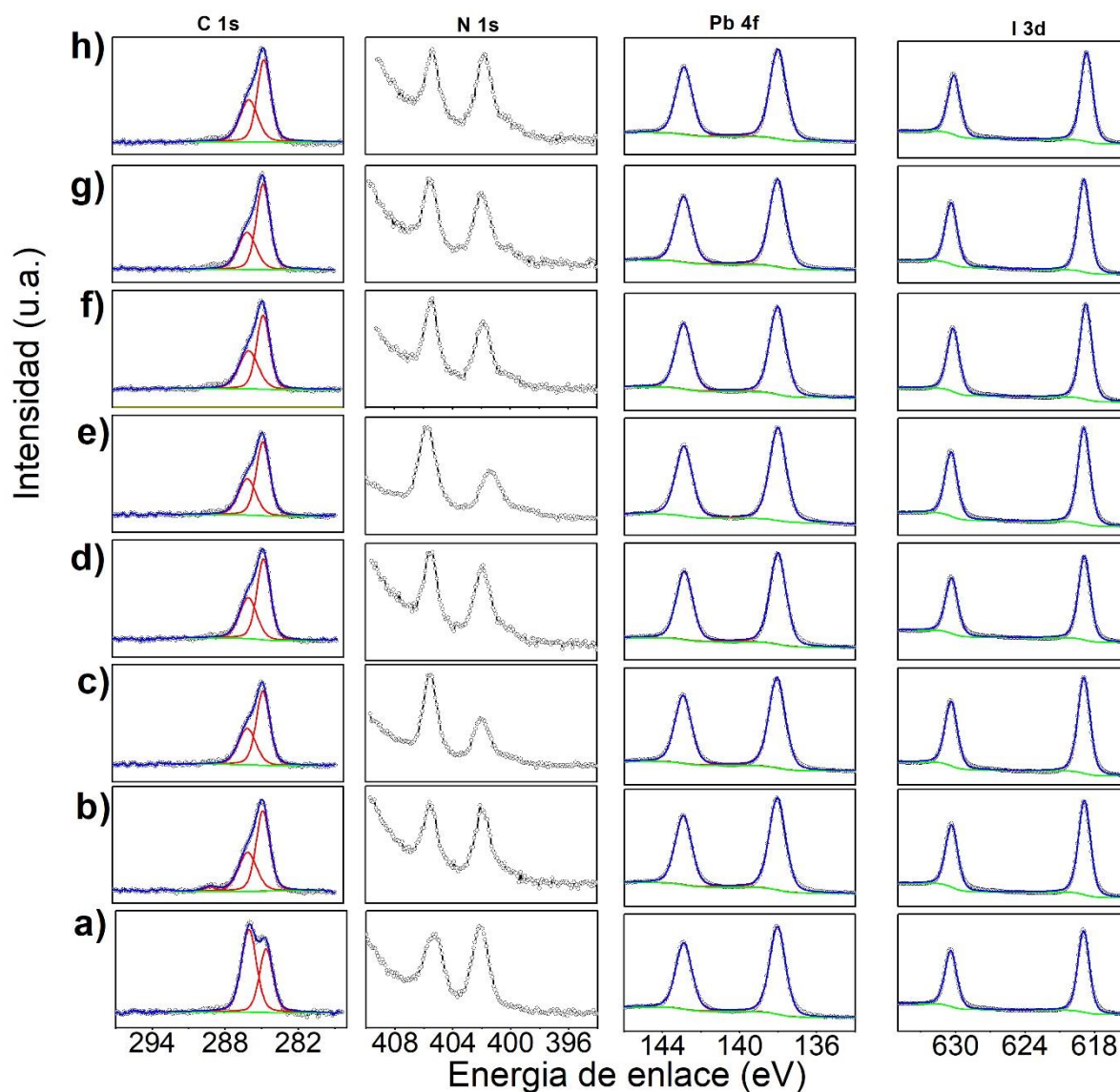


Figura 4.15: Espectros de alta resolución para los niveles C 1s, N 1s, Pb 4f e I 3d de las películas de perovskita obtenidas a partir de una película precursora de PbI_2 tratada por RTP a las siguientes condiciones: b) 200 °C por 10 s, c) 250 °C por 10 s, d) 300 °C por 10 s, e) 250 °C por 10 s, f) 250 °C por 30 s, g) 250 °C por 45 s y h) 250 °C por 60 s. Para comparar, se muestran los mismos espectros de alta resolución para la muestra de referencia en a).

Reproducido con permiso de Elsevier: doi.org/10.1016/j.solener.2019.05.060

4.2.4. Propiedades ópticas

Los espectros de absorción obtenidos por espectroscopia de UV-Visible de las películas delgadas de perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ obtenidas a partir de una película precursora de PbI_2 tratadas por RTP a las condiciones: 200 °C por 10 s, 250 °C por 10 s y 300 °C por 10 s se analizan en la figura 4.16a; mientras que la figura 4.16b muestra dichos espectros con la película precursora tratada por RTP a las siguientes condiciones: 250 °C por 10 s, 250 °C por 30 s, 250 °C por 45 s y 250 °C por 60 s. Para comparar, se muestra el espectro de absorción de la muestra de referencia en la figura 4.16a. Se puede observar que, al emplear las películas precursoras tratadas por RTP, hay un incremento significativo en la absorbancia de las películas. Este incremento se debe al mejoramiento de la calidad cristalina de las películas delgadas. En todos los casos, se aprecia un incremento en la absorbancia en el rango de longitudes de onda de 750-800 nm, el cual corresponde a la transición fundamental de la brecha de energía directa permitida del material. La transición se observa más pronunciada en las muestras obtenidas con películas precursoras tratadas por RTP debido al mejoramiento en la calidad cristalina del material. A partir de los 750 nm hasta los 400 nm, la absorbancia se incrementa en todos los casos.

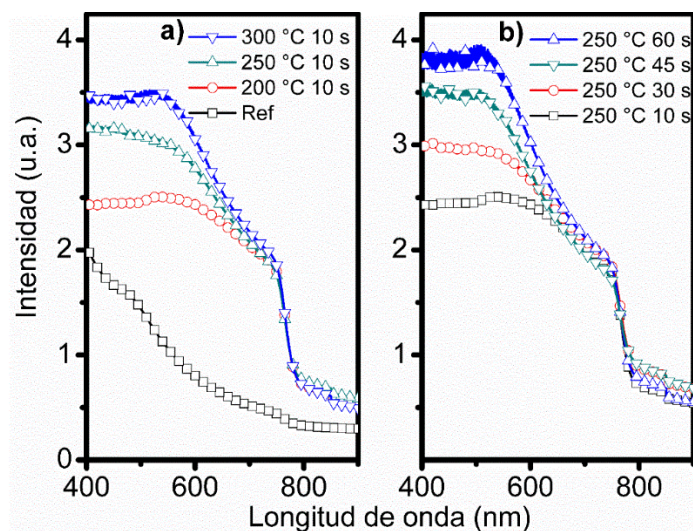


Figura 4.16: a) Espectros de absorción de las películas delgadas de perovskita obtenidas a partir de una película precursora de PbI_2 tratada por RTP a las siguientes condiciones dadas: 200 °C por 10 s, 250 °C por 10 s y 300 °C por 10 s; b) espectros de absorción obtenidos a partir de las películas precursoras tratadas por RTP a las condiciones: 250 °C por 10 s, 250 °C por 30 s, 250 °C por 45 y 250 °C por 60 s. Para comparar, se muestra el espectro de absorción para la muestra de referencia. Reproducido con permiso de Elsevier: doi.org/10.1016/j.solener.2019.05.060

Para determinar el tipo de transición de la brecha de energía prohibida de las películas delgadas, se realiza el análisis de las curvas Tauc calculadas a partir de los espectros de absorción medidos en la figura 4.17. Se puede apreciar que, la muestra de referencia presenta una brecha de energía prohibida de 1.56 eV, con una naturaleza directa permitida, debido a que el mejor ajuste de la curva se obtiene con $n=2$. Este valor es similar al obtenido anteriormente. El valor de la brecha de energía se incrementa a valores entre 1.58-1.6 eV al usar los tratamientos por RTP en la película precursora de PbI_2 debido al incremento en el tamaño de grano y tamaño de cristal, lo cual hace que la brecha de energía se acerque a su valor en bulto.

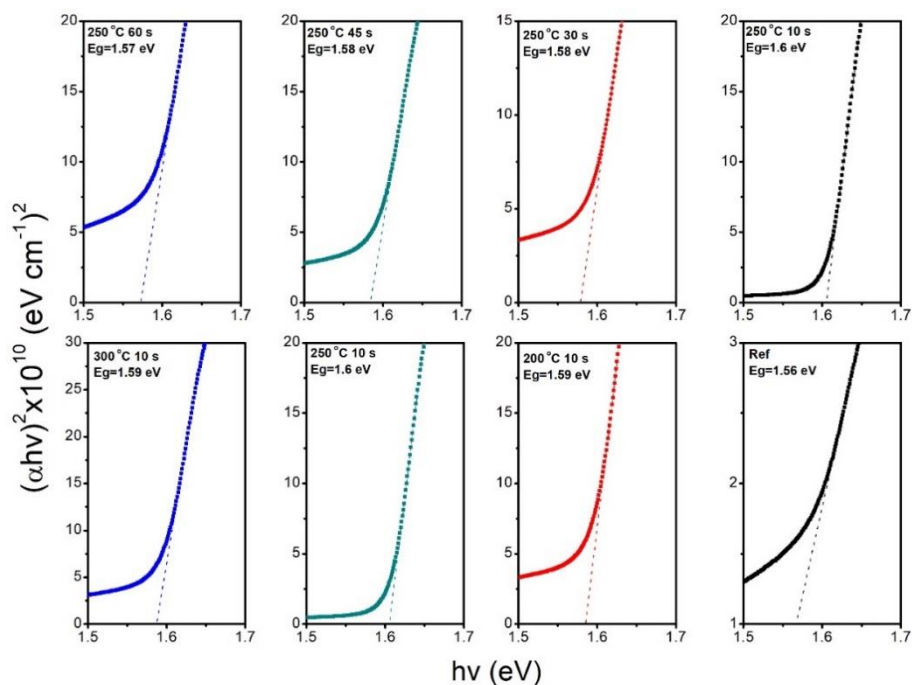


Figura 4.17: Curvas Tauc obtenidas a partir de las curvas de absorción de las muestras de perovskita obtenidas a partir de una película precursora tratada por RTP a las siguientes condiciones: 200 °C por 10 s, 250 °C por 10 s y 300 °C por 10 s, 250 °C por 30 s, 250 °C por 45 y 250 °C por 60 s. Para comparar, se muestra la curva Tauc para la muestra de referencia. Reproducido con permiso de Elsevier: doi.org/10.1016/j.solener.2019.05.060

4.2.5. Propiedades eléctricas

Las propiedades eléctricas son analizadas utilizando las curvas I-V de las películas delgadas las muestras, las cuales se presentan en la figura 4.18. Se aprecia que la resistencia se reduce al utilizar las películas tratadas por RTP, esto debido al mejoramiento en la morfología de las películas, ya que esto tiende a reducir la resistencia en serie de las películas delgadas. La resistencia más baja se obtuvo para la muestra horneada a 250 °C por 10 s, en correlación con el resultado obtenido de la micrografía de SEM. La conductividad en todos los casos se calculó en un valor de $10^{-6} (\Omega \text{ cm})^{-1}$, el cual es un valor cercano al reportado en la literatura.

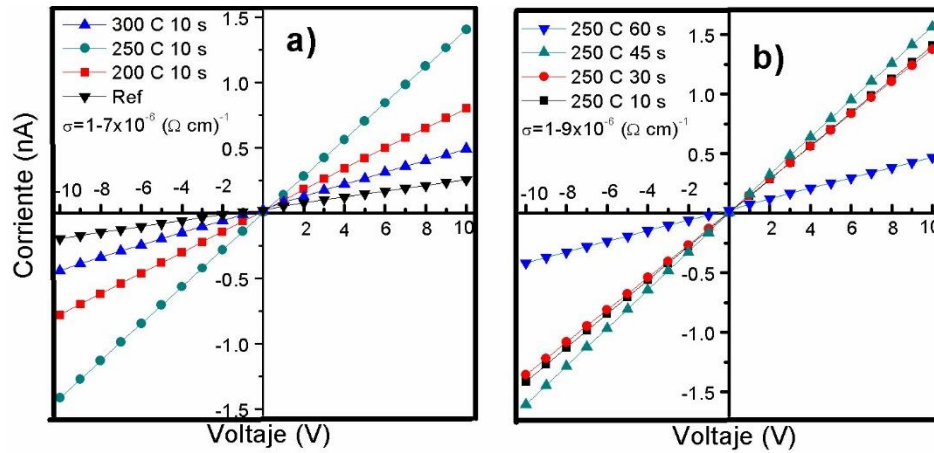


Figura 4.18: Curvas I-V de las muestras de perovskita obtenidas a partir de una película precursora tratada por RTP a las siguientes condiciones: a) 200 °C por 10 s, 250 °C por 10 s y 300 °C por 10 s; b) 250 °C por 30 s, 250 °C por 45 y 250 °C por 60 s. Para comparar, se muestra la curva I-V para la muestra de referencia en a).

La figura 4.19 muestra las curvas de fotorespuesta de las películas delgadas de perovskita obtenidas a partir de una película precursora tratada por RTP a las condiciones: 200 °C por 10 s, 250 °C por 10 s, 300 °C por 10 s, 250 °C por 30 s, 250 °C por 45 s y 250 °C por 60 s, así como la de la muestra de referencia. Se puede apreciar que, todas las películas son fotoconductoras, debido al incremento en la corriente al momento de iluminar la muestra. El incremento en la corriente se mide mediante la fotosensibilidad, S , definida previamente. Los valores de fotosensibilidad de las muestras son de: 200 C 10 s, $S=98$; 250 C 10 s, $S=115$; 300 C 10 s, $S=70$; 250 C 30 s, $S=114$; 250 C 45 s, $S=102$; 250 C 60 s, $S=97$. Comparado con el valor $S=40$ para la muestra de referencia, se puede apreciar que hay un cambio significativo en la fotorespuesta del material. La mayor corriente obtenida en fotorespuesta es obtenida en la muestra horneada a 250 °C por 10 segundos. El incremento en la fotorespuesta se debe al mejoramiento en la calidad cristalina del material, lo que incrementa el producto de movilidad y el tiempo de vida de los portadores de carga, lo que indica un mejoramiento en la calidad eléctrica de la película delgada, y por ende, una mejor fotosensibilidad [18].

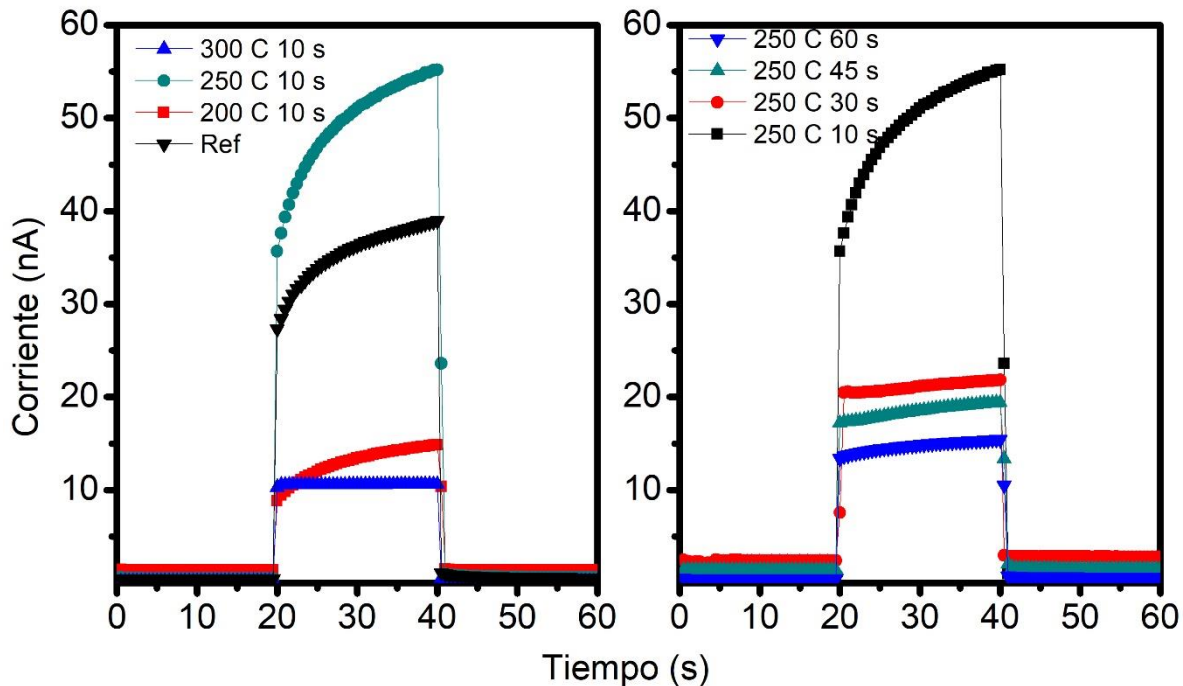


Figura 4.18: Curvas de fotorespuesta de las muestras de perovskita obtenidas a partir de una película precursora tratada por RTP a las siguientes condiciones: 200 °C por 10 s, 250 °C por 10 s y 300 °C por 10 s, 250 °C por 30 s, 250 °C por 45 y 250 °C por 60 s. Para comparar, se muestra la curva para la muestra de referencia. Reproducido con permiso de Elsevier: doi.org/10.1016/j.solener.2019.05.060

El mecanismo de conducción del material es una mezcla de iónico y electrónico. Para explicar el mecanismo de conducción, se consideran el movimiento iónico en 3 vacancias: movimiento de I^- en el octaedro, movimiento de Pb^{2+} en la diagonal de la dirección $\langle 110 \rangle$ y el movimiento de MA^+ a otro sitio adyacente. Al calcular las energías de activación del movimiento de estos iones, se encuentra que son de 0.58 eV, 2.31 eV y 0.84 eV, para cada vacancia, respectivamente. Se encuentra que el movimiento del ión I^- en el octaedro es el mecanismo más probable de conducción, además, el camino que sigue el ión es a lo largo del vértice del octaedro de la perovskita [19]. Por lo que, es más fácil mover los iones de I^- entre vacancias de I^- a lo largo de la dirección $\langle 110 \rangle$. Cuando se ilumina el material, las energías de activación de MA^+ y de I^- se reducen debido a la disminución en la fuerza del enlace entre el CH_3NH_3 y el I^- [20]. La dirección $\langle 101 \rangle$ puede tener vacancias de I^- adyacentes

a los sitios metilamonio, por lo que, esta dirección puede ayudar a la migración de carga en la estructura de perovskita, debido al menor requerimiento energético de realizar este movimiento. El tratamiento por RTP a la película precursora de PbI_2 logra mejorar las propiedades de la perovskita resultante, al modificar su cristalinidad y la morfología debido al cambio en la microestructura y en las propiedades cristalinas de la película precursora de PbI_2 al momento de realizar el RTP.

La tabla 4.3 resume las propiedades de las muestras procesadas a las condiciones dadas. Se resume la brecha de energía obtenida, la conductividad y la fotosensibilidad.

Tabla 4.3: resumen de las propiedades de las muestras

Muestra	Brecha de energía (eV)	Conductividad $\times 10^{-6} (\Omega \text{ cm})^{-1}$	Fotosensibilidad
Ref	1.56	1.4	40
200 C 10 s	1.59	3.5	98
250 C 10 s	1.6	7	115
300 C 10 s	1.59	2.6	70
250 C 30 s	1.58	6.8	114
250 C 45 s	1.58	9	102
250 C 60 s	1.57	1.8	97

4.2.6. Dispositivos fotovoltaicos

La figura 4.19 muestra las curvas J-V de las celdas solares de perovskita obtenida a partir de una película precursora tratada por RTP a las condiciones: 200 °C por 10 s, 250 °C por 10 s, 300 °C por 10 s, 250 °C por 30 s, 250 °C por 45 s y 250 °C por 60 s, así como la de la muestra de referencia. Se puede observar que hay un cambio significativo en la corriente al usar el tratamiento por RTP, la corriente mejora en todos los casos, siendo la mayor corriente de 5.2 mA/cm² para la condición: 250 C 10 s, siendo también la condición en donde se obtuvo el mayor voltaje de circuito abierto: de 0.62 V. La condición 250 C 10 s obtuvo una eficiencia del 1.2%, comparada con la eficiencia del 0.3% obtenida para la muestra de referencia. El incremento en la corriente de las muestras se puede explicar al incremento en la fotorespuesta de las películas utilizadas, debido al mejoramiento en la

calidad cristalina, así como a la orientación preferencial obtenida en el plano (202). El incremento en el voltaje de las muestras se debe a la menor cantidad de defectos presentes en las películas de perovskita, lo cual es debido a la reducida densidad de defectos presentes por el mejoramiento en la calidad cristalina del material. Conforme la temperatura se incrementa, la corriente se ve reducida, debido a la reorientación del material a su naturaleza policristalina. El resumen de los parámetros fotovoltaicos de las muestras se presenta en la tabla 4.4.

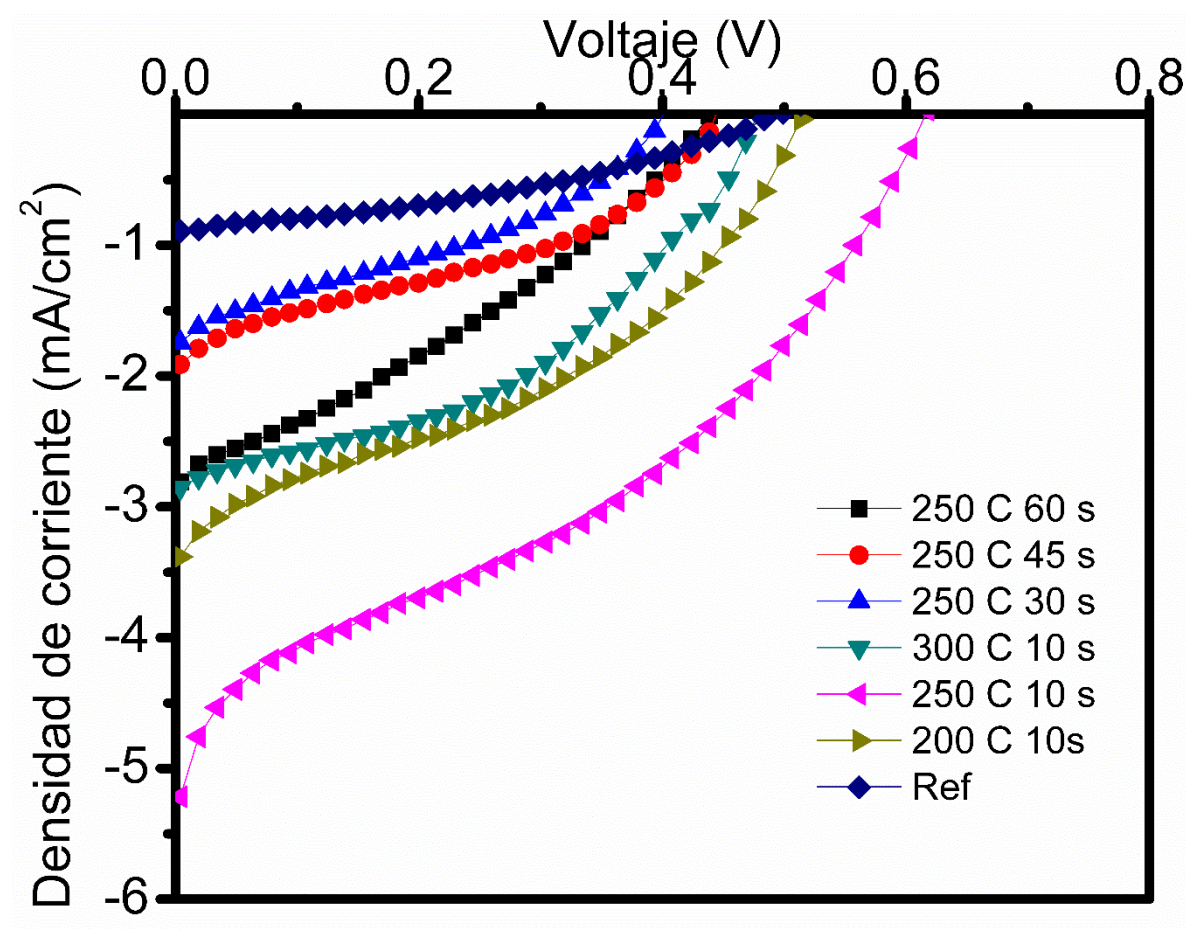


Figura 4.19: Curvas J-V de las muestras de perovskita obtenidas a partir de una película precursora tratada por RTP a las siguientes condiciones: 200 °C por 10 s, 250 °C por 10 s y 300 °C por 10 s, 250 °C por 30 s, 250 °C por 45 y 250 °C por 60 s. Para comparar, se muestra la curva para la muestra de referencia. Reproducido con permiso de Elsevier: doi.org/10.1016/j.solener.2019.05.060

Tabla 4.4: Resumen de los parámetros fotovoltaicos de las muestras obtenidas a partir de una película precursora tratada por RTP a las condiciones mostradas

Muestra	J_{sc} (mA/cm²)	V_{oc} (V)	FF	η (%)
Ref	0.9	0.5	0.3	0.3
200 C 10 s	3.38	0.53	0.32	0.7
250 C 10 s	5.21	0.62	0.34	1.2
300 C 10 s	2.86	0.45	0.42	0.6
250 C 30 s	1.74	0.4	0.35	0.2
250 C 45 s	1.91	0.45	0.36	0.36
250 C 60 s	2.81	0.45	0.31	0.4

Es bien sabido que utilizar CdS como material transportador de electrones en las películas delgadas de perovskita puede ayudar a aumentar las propiedades de inyección de carga y la eficiencia de los dispositivos fotovoltaicos. Wang y colaboradores lograron obtener dispositivos con la configuración n-i-p, donde el material tipo n es el CdS obtenido por baño químico y el material tipo p es el spiro MeOTAD. Obtuvieron eficiencias del 2.27% con J_{sc} de 8.51 mA/cm², V_{oc} de 0.52 V y FF de 0.51 [21]. En nuestro caso, logramos obtener corrientes y eficiencias menores, pero un voltaje significativamente mayor de 0.62 V, y una máxima densidad de corriente de 5.2 mA/cm², sin la necesidad de utilizar un semiconductor tipo p en la estructura, lo que simplifica significativamente el proceso de fabricación de las celdas solares.

En conclusión, mediante una aplicación de tratamiento por RTP a la película precursora de PbI₂, se logró mejorar la calidad cristalina de las películas delgadas debido a un mejoramiento en la coalescencia de los granos de la perovskita resultante, así como un mejoramiento en la propiedad eléctrica del material debido a un cambio en la orientación de la película delgada sobre el plano (202) de la estructura tetragonal. Esta modificación en la orientación preferencial modificó la propiedad fotovoltaica de las películas, mejorando su fotorespuesta y con ello la densidad de corriente de corto circuito de los dispositivos, obteniéndose un máximo de 5.2 mA/cm², además de un incremento en el voltaje de circuito abierto de 0.62 V, con lo cual se obtuvo una eficiencia del 1.2%, en comparación de 0.3% de

la muestra de referencia. En el siguiente capítulo se estudiará el efecto de incorporar nanopartículas de PbS en la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$

4.3. Referencias

- [1] A.T. Fiory, Rapid Thermal Annealing, in: K.H.J. Buschow, R.W. Cahn, M.C. Flemings, B. Ilshner, E.J. Kramer, S. Mahajan, P. Veyssière (Eds.) *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, Elsevier, Oxford, 2001, pp. 8009-8017.
- [2] K. Siemer, J. Klaer, I. Luck, J. Bruns, R. Klenk, D. Bräunig, Efficient CuInS_2 solar cells from a rapid thermal process (RTP), *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 67 (2001) 159-166.
- [3] J. Yang, B.D. Siempelkamp, E. Mosconi, F. De Angelis, T.L. Kelly, Origin of the Thermal Instability in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Thin Films Deposited on ZnO, *Chemistry of Materials*, 27 (2015) 4229-4236.
- [4] L.-C. Chen, C.-C. Chen, J.-C. Chen, C.-G. Wu, Annealing effects on high-performance $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite solar cells prepared by solution-process, *Solar Energy*, 122 (2015) 1047-1051.
- [5] J. Troughton, C. Charbonneau, M.J. Carnie, M.L. Davies, D.A. Worsley, T.M. Watson, Rapid processing of perovskite solar cells in under 2.5 seconds, *Journal of Materials Chemistry A*, 3 (2015) 9123-9127.
- [6] M. Saliba, K.W. Tan, H. Sai, D.T. Moore, T. Scott, W. Zhang, L.A. Estroff, U. Wiesner, H.J. Snaith, Influence of Thermal Processing Protocol upon the Crystallization and Photovoltaic Performance of Organic-Inorganic Lead Trihalide Perovskites, *The Journal of Physical Chemistry C*, 118 (2014) 17171-17177.
- [7] S.R. Raga, M.-C. Jung, M.V. Lee, M.R. Leyden, Y. Kato, Y. Qi, Influence of Air Annealing on High Efficiency Planar Structure Perovskite Solar Cells, *Chemistry of Materials*, 27 (2015) 1597-1603.
- [8] P. Chen, Y. Bai, S. Wang, M. Lyu, J.-H. Yun, L. Wang, In Situ Growth of 2D Perovskite Capping Layer for Stable and Efficient Perovskite Solar Cells, *Advanced Functional Materials*, 28 (2018) 1706923.
- [9] Y. Li, X. Xu, C. Wang, C. Wang, F. Xie, J. Yang, Y. Gao, Investigation on thermal evaporated $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ thin films, *AIP Advances*, 5 (2015) 097111.
- [10] W.A. Dunlap-Shohl, R. Younts, B. Gautam, K. Gundogdu, D.B. Mitzi, Effects of Cd Diffusion and Doping in High-Performance Perovskite Solar Cells Using CdS as Electron Transport Layer, *The Journal of Physical Chemistry C*, 120 (2016) 16437-16445.
- [11] W. Li, H. Dong, X. Guo, N. Li, J. Li, G. Niu, L. Wang, Graphene oxide as dual functional interface modifier for improving wettability and retarding recombination in hybrid perovskite solar cells, *Journal of Materials Chemistry A*, 2 (2014) 20105-20111.
- [12] D. Acuña, B. Krishnan, S. Shaji, S. Sepulveda, J.L. Menchaca, Growth and properties of lead iodide thin films by spin coating, *Bulletin of Materials Science*, 39 (2016) 1453-1460.
- [13] X. Zhang, J. Ye, L. Zhu, H. Zheng, G. Liu, X. Liu, B. Duan, X. Pan, S. Dai, High-efficiency perovskite solar cells prepared by using a sandwich structure $\text{MAI-PbI}_2\text{-MAI}$ precursor film, *Nanoscale*, 9 (2017) 4691-4699.
- [14] C.C. Stoumpos, C.D. Malliakas, M.G. Kanatzidis, Semiconducting Tin and Lead Iodide Perovskites with Organic Cations: Phase Transitions, High Mobilities, and Near-Infrared Photoluminescent Properties, *Inorganic Chemistry*, 52 (2013) 9019-9038.
- [15] Y. Kumar, E. Regalado-Pérez, A.M. Ayala, N.R. Mathews, X. Mathew, Effect of heat treatment on the electrical properties of perovskite solar cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 157 (2016) 10-17.

- [16] V. Vinayakumar, S. Shaji, D. Avellaneda, T.K. Das Roy, G.A. Castillo, J.A.A. Martinez, B. Krishnan, CuSbS₂ thin films by rapid thermal processing of Sb₂S₃-Cu stack layers for photovoltaic application, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 164 (2017) 19-27.
- [17] X. Cao, L. Zhi, Y. Li, F. Fang, X. Cui, Y. Yao, L. Ci, K. Ding, J. Wei, Control of the morphology of PbI₂ films for efficient perovskite solar cells by strong Lewis base additives, *Journal of Materials Chemistry C*, 5 (2017) 7458-7464.
- [18] Z. Chu, M. Yang, P. Schulz, D. Wu, X. Ma, E. Seifert, L. Sun, X. Li, K. Zhu, K. Lai, Impact of grain boundaries on efficiency and stability of organic-inorganic trihalide perovskites, *Nature Communications*, 8 (2017) 2230.
- [19] C. Eames, J.M. Frost, P.R.F. Barnes, B.C. O'Regan, A. Walsh, M.S. Islam, Ionic transport in hybrid lead iodide perovskite solar cells, *Nature Communications*, 6 (2015) 7497.
- [20] Y.-C. Zhao, W.-K. Zhou, X. Zhou, K.-H. Liu, D.-P. Yu, Q. Zhao, Quantification of light-enhanced ionic transport in lead iodide perovskite thin films and its solar cell applications, *Light: Science & Applications*, 6 (2017) e16243-e16243.
- [21] J. Wang, L. Liu, S. Liu, L. Yang, B. Zhang, S. Feng, J. Yang, X. Meng, W. Fu, H. Yang, Influence of a compact CdS layer on the photovoltaic performance of perovskite-based solar cells, *Sustainable Energy & Fuels*, 1 (2017) 504-509.

Capítulo 5: Incorporación de nanopartículas de PbS a la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ para mejorar su estabilidad

Los protocolos de tratamientos térmicos por RTP mostraron una evidente mejoría en la calidad cristalina de las películas delgadas de perovskita, así como un cambio significativo en sus propiedades fotovoltaicas. La eficiencia de los dispositivos se incrementó en un 50% al realizar un tratamiento por RTP directamente en las películas delgadas de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, mientras que, al realizar el protocolo de RTP en la película precursora de PbI_2 , se observó un incremento del 400% (0.3%-1.2%) en la eficiencia de los dispositivos basados en la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ obtenida a partir de estas películas precursoras. La incorporación de nanopartículas de PbS obtenidas por el método de ablación láser en medio líquido en las películas delgadas de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Se estudia el efecto de la incorporación en sus características cristalinas, su morfología, su composición y sus propiedades ópticas, eléctricas y fotovoltaicas. El efecto de las nanopartículas en la estabilidad de los dispositivos fotovoltaicos es estudiado.

5.1. Caracterización de los coloides de PbS

La caracterización preliminar de los coloides obtenidos por ablación láser de PbS es necesaria para conocer cambios en la composición química de los mismos durante el experimento, así como obtener información acerca del tamaño y la naturaleza de los mismos. La figura 5.1 muestra los espectros de alta resolución para los niveles Pb 4f y S 2p del blanco utilizado (PbS a)), y de los coloides obtenidos a los tiempos de ablación de 5, 10, 15 y 20 minutos (b)). Adjunto, se muestra una fotografía tanto del blanco como de los coloides obtenidos. Se puede apreciar que, los espectros de alta resolución para el blanco de PbS para el nivel Pb 4f, tiene un espectro doblete, con una energía de enlace para el pico Pb 4f_{7/2} centrada en 137.48 eV, y Pb 4f_{5/2} de 142.36 eV ($\Delta E=4.88$ eV). Las relaciones de área son 3:4, como se reporta para los dobletes obtenidos de sub-niveles f, así como su respectiva componente espín-órbita [1]. A su vez, el nivel S 2p, posee dos picos dobletes; el pico S 2p_{3/2} con energía de enlace de 160.68 eV, y S 2p_{1/2} con energía de enlace de 161.84

eV ($\Delta E=1.16$ eV). Las relaciones de área son de 1:2 así como se reporta en la literatura [1]. Estos valores de energía de enlace son similares a los reportados para PbS en bulto [1], con lo que podemos concluir que, la composición del blanco es únicamente PbS.

La figura 5.1b muestra los espectros de alta resolución de los niveles Pb 4f y S 2p para los coloides de PbS formados por ablación láser utilizando como medio líquido 2-propanol. Los coloides se colocaron en substratos de Mo y se dejaron evaporar para su análisis. El blanco de PbS utilizado es el mismo que ya se analizó. Se obtuvieron muestras utilizando diferentes tiempos de ablación: 5 min, 10 min, 15 min y 20 min. En la figura, se muestra una fotografía de los coloides obtenidos, y se aprecia que conforme se incrementa el tiempo de ablación, la coloración de los coloides se vuelve más intensa, lo que indica un incremento en la concentración de los mismos. Las energías de enlace para los dobletes Pb 4f_{7/2} son de 137.68 eV y Pb 4f_{5/2} son de 142.56 eV ($\Delta E=4.88$ eV). Las energías de enlace para los dobletes S 2p_{3/2} son de 160.48 eV y S 2p_{1/2} es de 161.64 eV ($\Delta E=1.16$ eV). Conforme se incrementa el tiempo de ablación, aparecen picos en el espectro S 2p, con dobletes S 2p_{3/2} centrado en 166.28 eV y S 2p_{1/2} centrado en 167.44 eV, los cuales pueden ser debido a sulfatos presentes debido al proceso de evaporación del solvente. Estos análisis indican que los coloides obtenidos son de PbS.

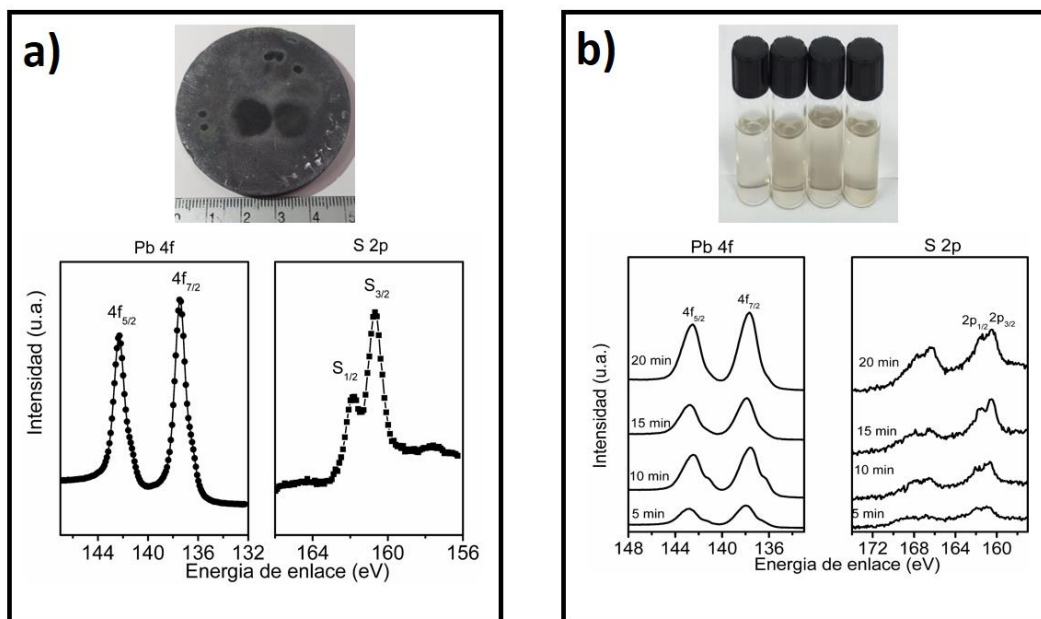


Figura 5.1: a) espectros de alta resolución de XPS de los niveles Pb 4f y S 2p para el blanco de PbS, que se muestra en la misma figura; b) espectros de alta resolución de XPS de los niveles Pb 4f y S 2p para los coloides de PbS obtenidos por ablación láser por 5 min, 10 min, 15 min y 20 min, mostrados en la figura. Reproducido con permiso de Elsevier: doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144899

Los espectros de absorción por UV-Visible de los coloides obtenidos por ablación láser a las condiciones mostradas se presentan en la figura 5.2. El rango de análisis se realizó de 400 nm a 1000 nm. El espectro muestra una naturaleza continua, sin mostrar picos que indiquen la formación de puntos cuánticos presentes en los coloides. La absorbancia se incrementa uniformemente en todo el rango de longitudes de onda, y la absorbancia a la longitud de onda de 400 nm se incrementa conforme se incrementa el tiempo de ablación, lo que confirma un incremento en la concentración de las nanopartículas conforme se incrementa el tiempo de ablación. Dicho comportamiento en los espectros de absorción de los coloides obtenidos por ablación láser es típico en materiales de este tipo. Por ejemplo, en nuestro grupo de trabajo se lograron obtener nanocoloides de SnS_2 con características similares en los espectros de absorción [2]. Se puede observar un cambio significativo en la línea base de los espectros de absorción conforme se incrementa el tiempo de ablación, lo

cual puede indicar un fenómeno de aglomeración de las nanopartículas en función del tiempo. En 20 min, la aglomeración es apreciable a simple vista. Los coloides son estables en el resto de los tiempos de ablación.

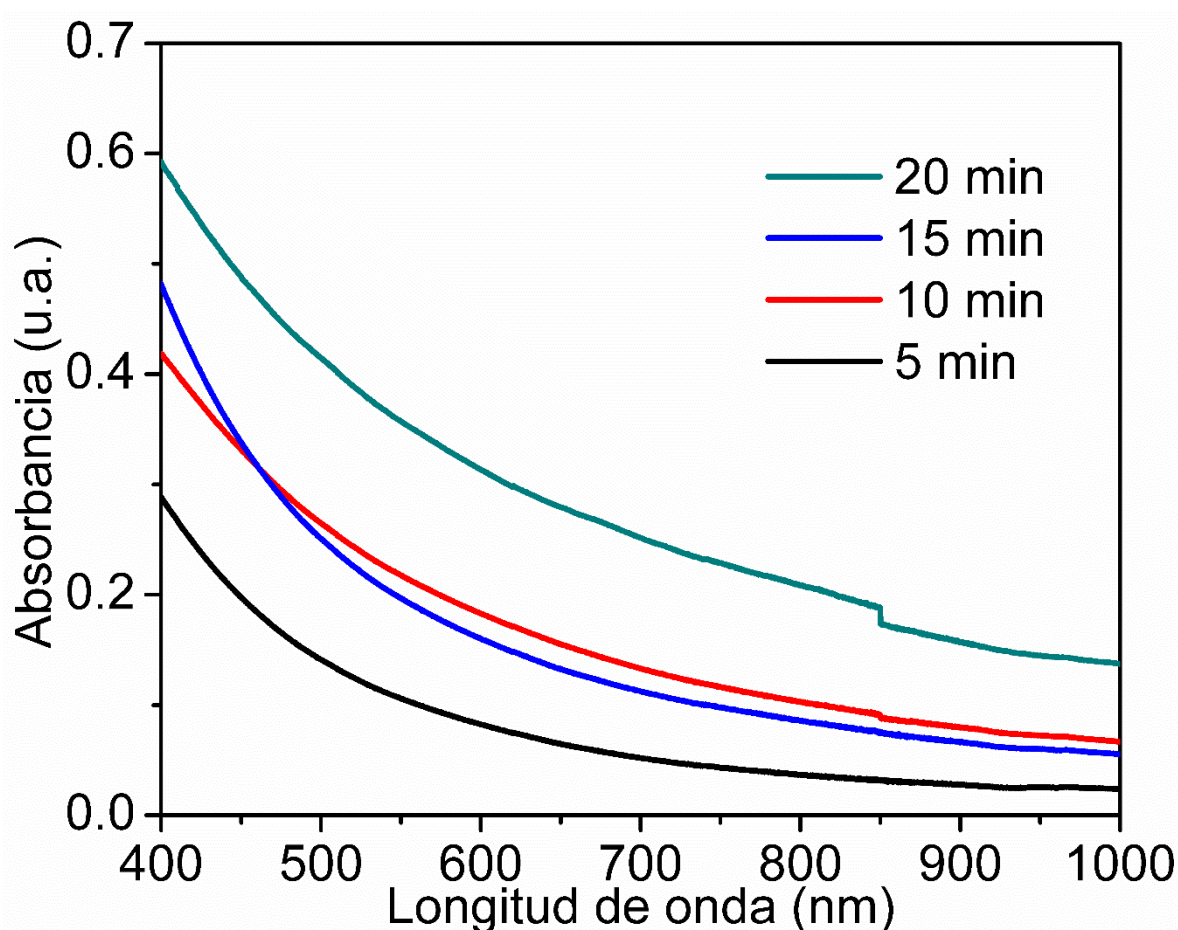


Figura 5.2: espectros de absorción de los coloides de PbS obtenidos por ablación láser en tiempos de ablación de 5 min, 10 min, 15 min y 20 min, respectivamente. Reproducido con permiso de Elsevier: doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144899

Estos resultados nos demuestran que hemos obtenido nanopartículas de PbS por el método de ablación láser en medio líquido, el cual, al incrementar el tiempo de ablación produce una mayor concentración de nanopartículas dispersas en 2-propanol. Los coloides son estables y apropiados para incorporarse en la solución de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ para la conversión

de PbI_2 en $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ por el método secuencial en dos pasos. La siguiente sección estudia el efecto de incorporar estos coloides en las películas delgadas de perovskita.

5.2. Películas delgadas de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3@\text{PbS}$

5.2.1. Estructura cristalina

Los patrones de difracción de rayos X de las muestras de perovskitas al incorporarles las nanopartículas de PbS por el método secuencial en dos pasos se estudian en la figura 5.3. Para comparar, se muestra el patrón de difracción de la muestra de referencia. Los picos de difracción son debido a la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Los picos marcados con “+” son del sustrato de FTO empleado para el análisis. Se puede apreciar que, la intensidad de los picos de difracción en las muestras que contienen PbS es de mayor intensidad en comparación con los de la muestra de referencia. Además, el ancho de los picos para la familia de planos $\langle 002/110 \rangle$ se vuelve más angosto en comparación con el ancho del pico de la muestra de referencia. Para ver esto con mayor claridad, la figura 5.3b muestra un zoom para los picos centrados en 13.9° y 14.17° , en el rango de 13° - 15° . La figura muestra que dichos picos para la muestra de referencia se encuentran convolucionados en una misma curva, debido a que el ancho del pico es grande, por lo que no se puede distinguir de ambas componentes, muestras con cristalitas muy pequeños tienen una contribución mayor al FWHM de los picos de difracción, por este motivo es difícil distinguir entre estos dos picos [3]. El FWHM para la muestra de referencia se calculó en 0.18° . Conforme se añaden las nanopartículas de PbS utilizando diferentes tiempos de ablación, el ancho de los picos se va reduciendo; siendo de 0.078° para 5 min, 0.066° para 10 min, 0.063° para 15 min y 0.071° para 20 min. La muestra que posee el FWHM más pequeño, la de 15 min, muestra los picos más definidos, que se relaciona con un tamaño de cristalito mayor. El incremento en la intensidad de los picos y la reducción en el FWHM de los mismos se relacionan con un mejoramiento en la cristalinidad del material al incorporar las nanopartículas de PbS. El ancho del pico es ligeramente menor para la muestra de 20 min, debido a la precipitación que presentaron los coloides a esa condición. Dicha precipitación podría hacer que no se

produzca un crecimiento cristalino de la perovskita óptimo, así como se presentó en las otras condiciones. El espesor de las muestras se incrementó de 280 nm para la muestra de referencia, hasta los 600 nm al utilizar las películas delgadas con nanopartículas de PbS incorporadas en ellas, lo cual es congruente con los resultados de difracción de rayos X. Al tener más material, habrá más cristalitas que difracten, y por ende, la intensidad se incrementará, lo cual ocurre con el incremento en el espesor de las películas delgadas.

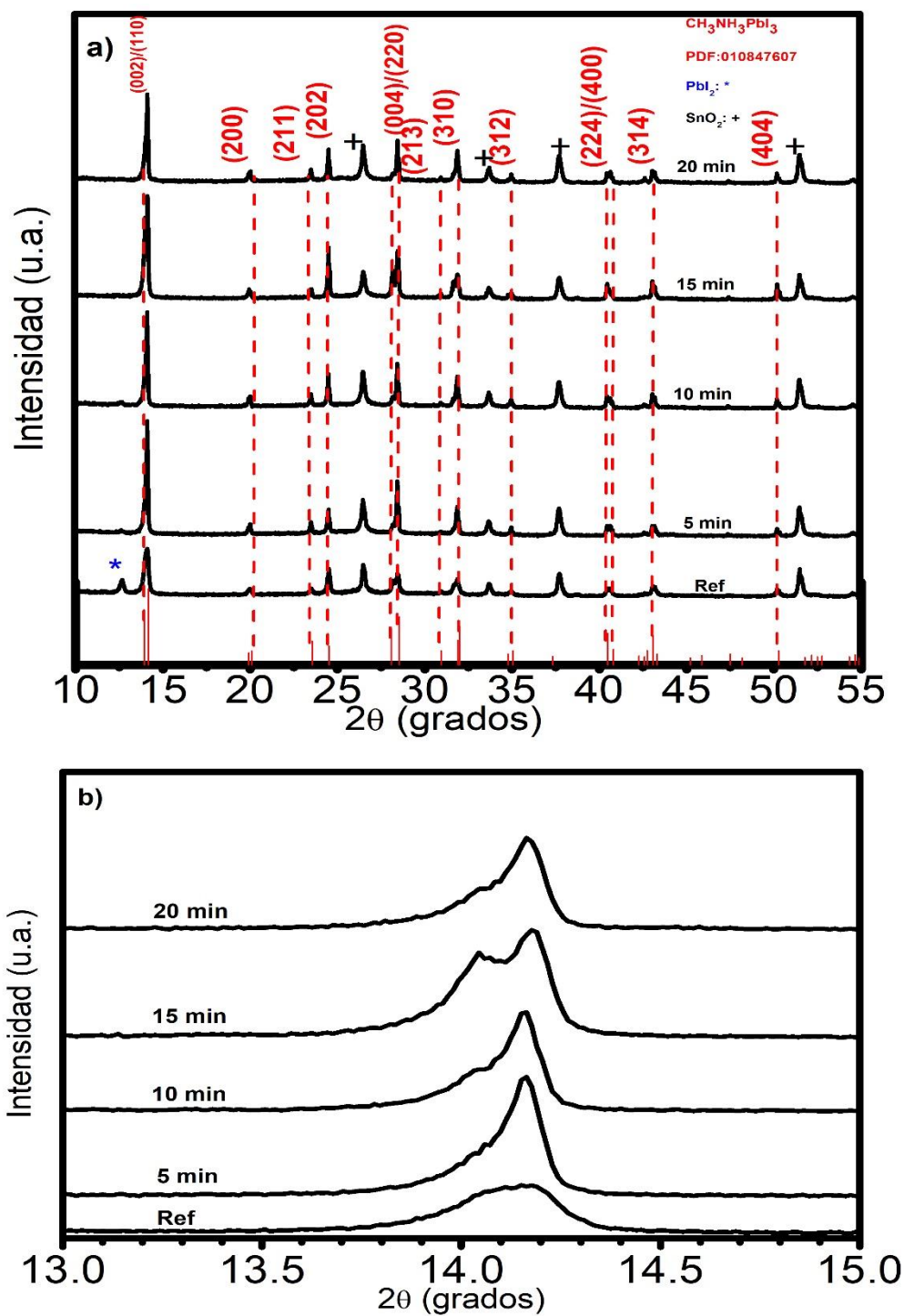


Figura 5.3: a) patrones de difracción de rayos X de las muestras de perovskita al incorporar nanopartículas de PbS obtenidas por ablación láser durante los tiempos de 5 min, 10 min, 15 min y 20 min. Para comparar, la muestra de referencia se muestra en la figura; b) zoom en el rango de 13° - 15° para las mismas muestras. Reproducido con permiso de Elsevier: doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144899

El tamaño promedio del cristalito se calculó utilizando la ecuación de Scherrer, tomando como referencia el pico de difracción correspondiente al plano (110). La muestra de referencia mostró un tamaño de cristalito promedio de 60 nm, mientras que las muestras con nanopartículas incorporadas de PbS mostraron tamaños promedio de cristalito promedio de: 5 min: 102 nm, 10 min: 119 nm, 15 min: 126 nm, 20 min: 112 nm. El tamaño promedio de cristalito se incrementa gradualmente conforme se incrementa el tiempo de ablación, debido al incremento en la concentración del coloide y a la presencia de mayor cantidad de PbS presente en la solución de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$, excepto en la condición 20 min, debido a la precipitación del material. El incremento en la cristalinidad de las películas delgadas de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ usando nanopartículas de PbS se ha reportado ya en la literatura. Han y colaboradores dispersaron puntos cuánticos de PbS utilizando como solvente DMF o DMSO en una solución precursora de la perovskita en el proceso por spin coating en un paso. Encontraron que al utilizar los puntos cuánticos, se formaron películas uniformes de perovskita con granos grandes, ya que proveen de sitios de nucleación adicionales que permiten el crecimiento de la película. Se atribuye la compatibilidad de la perovskita con el PbS debido a que hay compatibilidad entre ambas estructuras cristalinas, es decir, casi no hay diferencia entre sus parámetros de red, y debido a la coordinación entre átomos de Pb en los compuestos, con solo una diferencia entre el 4-6% en las distancias Pb-Pb en los materiales [4]. Hu y colaboradores demostraron que la presencia de una película de PbS obtenida por puntos cuánticos justo debajo de la película de perovskita actúan como sitios de nucleación, lo cual mejoró su cristalinidad obtenida por el método secuencial en dos pasos [5]. En nuestro experimento, los tamaños de cristalito grandes se pueden deber debido a que las nanopartículas de PbS actúan como sitios de nucleación, promoviendo la coalescencia de los granos y produciendo cristalitos de gran tamaño. Entre más pequeñas sean las nanopartículas, los sitios tienen mayor energía superficial lo que favorece este proceso de crecimiento. En el caso partículas de la muestra preparada con 20 minutos de ablación, se observa aglomeración del producto, lo que puede resultar en generar menos sitios de nucleación disponibles para el crecimiento de la película delgada, así como una incorporación no apropiada en la película delgada.

5.2.2. Morfología

Las micrografías de SEM obtenidas para las muestras se observan en la figura 5.4. La micrografía de la muestra de referencia también se presenta en la figura. La muestra de referencia presenta una morfología irregular, con algunos granos alargados, típica morfología obtenida en nuestros experimentos previos. Al incorporar las nanopartículas, se ve un cambio en la morfología al observar cristales bien definidos, algunos de forma de prisma rectangular de un tamaño mayor al resto, esto para el caso de los coloides preparados en 5 min de ablación. Para los coloides preparados con 10 min de ablación, estas estructuras crecen de tamaño. A los 15 minutos de ablación, se pueden apreciar estructuras de prisma rectangular de tamaño considerable, casi de 500 nm de largo; así como estructuras alargadas en conjuntos con estructuras de menor tamaño. Para los 20 minutos de ablación, las estructuras de prisma rectangular de 500 nm de longitud se aprecian en menor proporción en comparación con la condición anterior, al igual que las estructuras alargadas. Esto es debido posiblemente a la aglomeración de nanopartículas, lo cual puede impedir un crecimiento de los cristales al no proporcionar suficientes sitios de nucleación para el crecimiento de la perovskita. Las estructuras observadas en el resto de las condiciones corroboran la observación que se hizo con los patrones de difracción de rayos X, en donde las nanopartículas actúan como sitios de nucleación para el crecimiento de grano. La observación de granos de gran tamaño y en mayor cantidad conforme se incrementa la concentración de PbS en el coloide soporta esta observación. A la condición de 20 min, se observan cristales de gran tamaño, así como en la condición de 15 min, excepto que hay menor cantidad de estos cristales, lo que corrobora la hipótesis de que existen menos sitios de nucleación presentes debido a la aglomeración de las nanopartículas en el coloide.

En el proceso de síntesis en el método secuencial en dos pasos por inmersión, el crecimiento del cristal de perovskita comienza por la intercalación del $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ en la película precursora de PbI_2 . Dicho proceso comienza en las fronteras de grano del PbI_2 , y se pueden obtener cristales de gran tamaño después de un tiempo de inmersión considerablemente largo [6]. Los cristales grandes se obtienen debido a un proceso de envejecimiento tipo Ostwald, en donde granos pequeños crecen a expensas de otros, lo cual reduce la energía de la frontera

de grano, con lo que se favorece un crecimiento de cristales de perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ [7]. En nuestro experimento, dicho proceso es llevado a cabo debido a que las nanopartículas actúan como sitios de nucleación para el crecimiento de la perovskita, lo cual favorece la obtención de cristales de gran tamaño en solo una hora de tiempo de reacción.

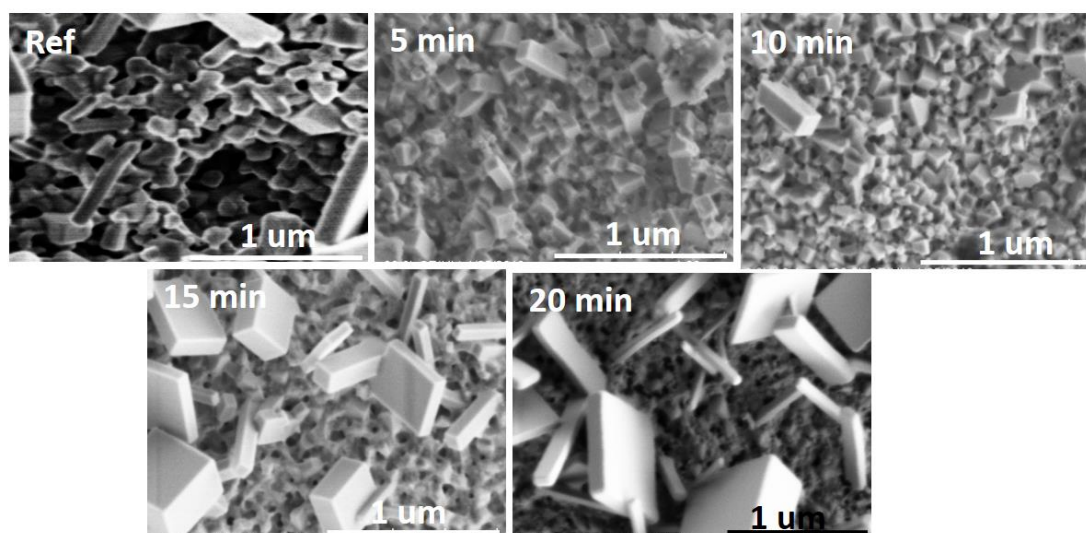


Figura 5.4: Micrográficas de SEM de las muestras de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3@\text{PbS}$. Para comparar, la muestra de referencia se muestra en la figura. Reproducido con permiso de Elsevier: doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144899

5.2.3. Composición química

El análisis de las muestras para su composición química, en este caso, se realizó sobre sustratos de Mo, a diferencia de los casos anteriores que se realizó sobre la celda. Esto con el objetivo de distinguir la señal de S en las muestras proveniente del PbS y distinguirlo de aquel que podría provenir del CdS, en caso de que la muestra presentará huecos o no uniformidades. La figura 5.5a muestra los espectros de barrido de energía amplia de las películas delgadas de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ incorporadas con nanopartículas de PbS obtenidas por ablación láser durante 5 min, 10 min, 15 min y 20 min, respectivamente. Para comparar, la muestra de referencia se presenta en la gráfica. Se aprecia que, en todos los casos aparecen picos de fotoelectrones correspondientes a los elementos: C, N, Pb y I, los cuales son los elementos constituyentes de la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Se puede apreciar que en todos los casos aparece un pico de O, que corresponde al oxígeno adventicio debido

a la contaminación de la muestra al estar en contacto con el aire. Es importante notar que, no aparece ningún pico de fotoelectrones correspondiente al elemento S, el cual se debe a la incorporación de PbS en el material. Un análisis del espectro de alta resolución del nivel S 2p para todas las muestras revela que no existe un pico de fotoelectrones presente en ninguno de los casos presentados.

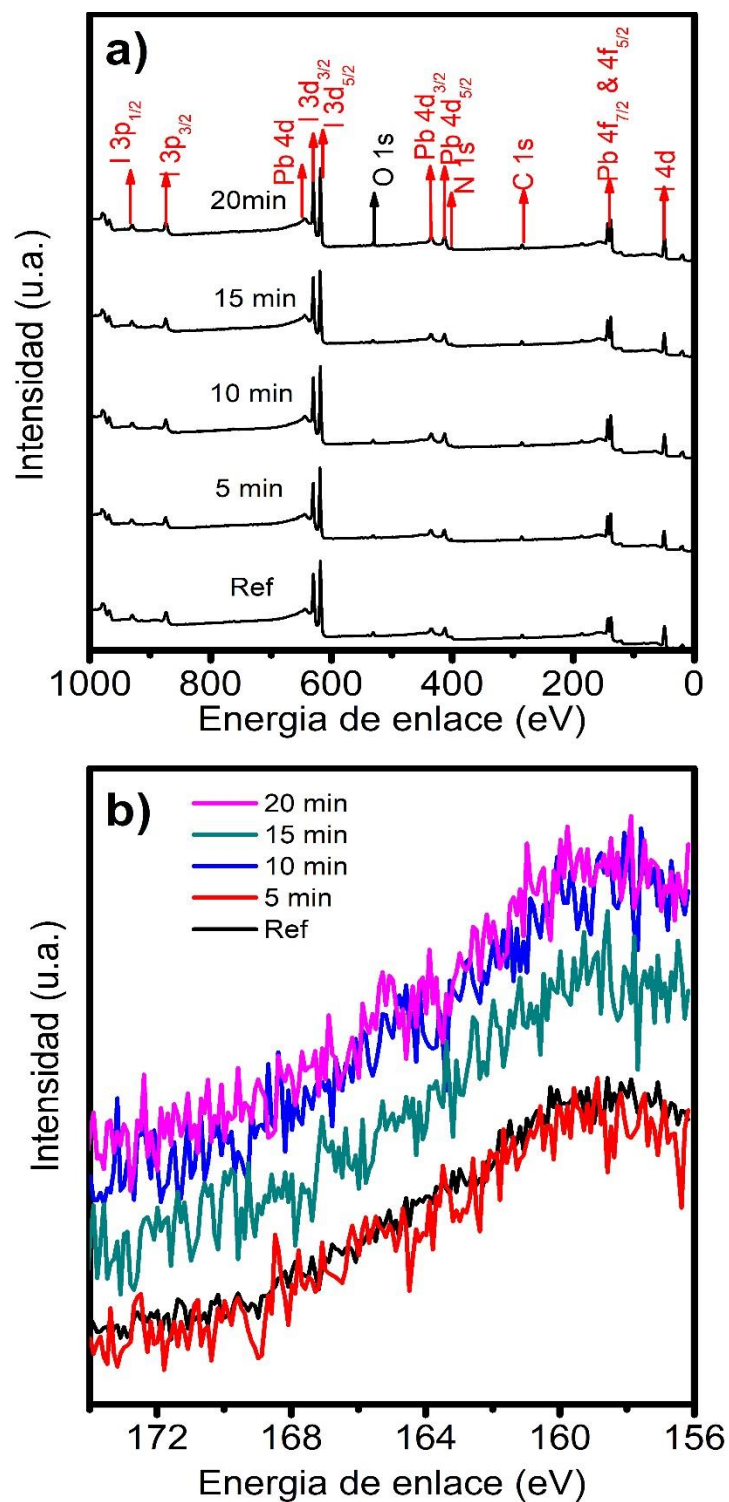


Figura 5.5: a) espectros tipo survey de las muestras de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3@\text{PbS}$. Para comparar, se muestra el espectro de la película de referencia. b) Espectro de alta resolución para el nivel S 2p de las mismas muestras. Reproducido con permiso de Elsevier: doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144899

Para comprender mejor la situación, se realizó un espectro de alta resolución para los niveles C 1s, N 1s, Pb 4f e I 3d de las mismas películas. Los resultados se muestran en la figura 5.6. Se puede apreciar que, en el nivel C 1s, todas las muestras presentan un pico de fotoelectrones centrado en 284.6 eV, el cual corresponde al enlace C-C del carbono adventicio debido a contaminantes superficiales. Otro pico de fotoelectrones, centrado en una energía de enlace de 286.1 eV, corresponde al carbono presente en el catión CH_3NH_3^+ , de la perovskita [8]. Para el nivel N 1s, aparece un pico de fotoelectrones con energía de enlace de 402 eV, el cual corresponde al nitrógeno presente en el catión orgánico, así como se reporta para películas depositadas por evaporación térmica [9]. No existe evidencia de la aparición de picos de Cd en este espectro, así como en los casos anteriores, debido al uso del substrato de Mo. Los niveles Pb 4f poseen dobletes, con componentes: Pb 4f_{7/2} con energía de enlace de 138.26 eV, y Pb 4f_{5/2} con energía de enlace de 143.13 eV ($\Delta E=4.88$ eV). El ancho de estos picos es de 1.2 eV, y su relación de áreas es de 3:4; en los casos en donde se agregan las nanopartículas, no se aprecian cambios evidentes en la energía de enlace ni en los anchos de los picos, lo que indica que no existen cambios en el estado de oxidación del Pb en estas películas (Pb^{+2}), ni tampoco se muestra evidencia de otros estados de oxidación presentes en las muestras. Los niveles I 3d, poseen dobletes, con componentes I 3d_{5/2} con energía de enlace de 619.1 eV, e I 3d_{3/2} con energía de enlace de 630.6 eV ($\Delta E=11.5$ eV). Estos picos tienen una relación de área de 2:3 y un ancho de pico de 0.96 eV. Así como en el caso del nivel Pb 4f, no se observa cambios en el ancho de los picos al incorporar las nanopartículas, por lo que se concluye que el estado de oxidación del I en la perovskita (I^+) permanece inalterado al incorporar el PbS.

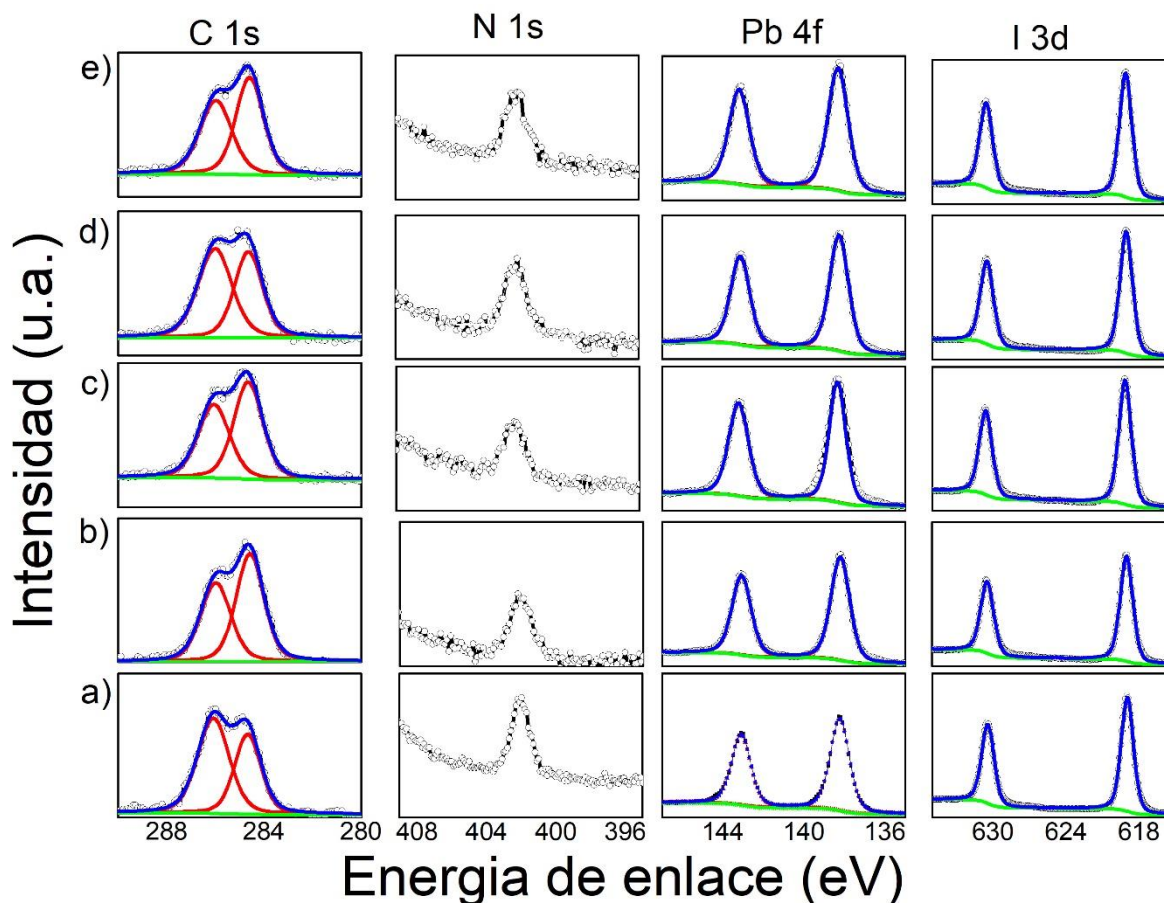


Figura 5.6: Espectros de alta resolución de las muestras de perovskita incorporando nanopartículas de PbS obtenidas por ablación láser por: b) 5 min, c) 10 min, d) 15 min y e) 20 min. Para comparar, se muestra el espectro de la película de referencia en a). Reproducido con permiso de Elsevier: doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144899

Por XPS no se detectó la señal de azufre en las películas delgadas. Por ende, procedimos a realizar el análisis químico de las películas delgadas mediante espectroscopia de dispersión de energía por rayos X (EDS por sus siglas en inglés). La figura 5.7 muestra las microscopías de SEM obtenidas para las muestras de perovskita, incorporando nanopartículas de PbS obtenidas por ablación láser por 5 min, 10 min, 15 min y 20 min. La micrografía de referencia se aprecia en la figura. La morfología apreciada es similar a la observada al realizar el análisis de las micrografías de SEM. Se hizo EDS en las áreas marcadas en rojo. Las micrografías se realizaron a una menor magnificación que la utilizada para el análisis de la microestructura. Los resultados de la composición elemental se

muestran en la tabla 5.1. La señal de Mo y O se debe al sustrato utilizado de Mo. Los elementos C, N, Pb y I están presentes en todos los casos y se deben a los elementos constituyentes de la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. El elemento S, en la muestra de referencia no se detecta, como es de esperarse. Para la muestra de 5 min, el elemento S sigue sin poder detectarse. A partir de la muestra 10 min, 15 min y 20 min, se puede apreciar que se detecta dicho elemento, y se calcula que el porcentaje atómico de este elemento presente en la muestra es del 5.7%, 3.01% y 4.87%, respectivamente. El resultado de 5 min lo podemos relacionar con los espectros de alta resolución del respectivo coloide. Se puede apreciar que, a los 5 min de ablación, el espectro de alta resolución para el nivel S 2p muestra picos de fotoelectrones, lo que indica la presencia de S en los coloides. Sin embargo, la intensidad de estos picos es relativamente menor comparada con el resto de las muestras. Esto nos puede indicar que, las nanopartículas de PbS no se incorporan de manera apropiada en las películas de perovskita, así como lo podemos corroborar con los resultados de DRX y SEM, en donde la muestra de 5 min muestra una leve mejora en sus características cristalinas. Se calculó la razón del porcentaje atómico Pb/I. Se observa que la razón de los porcentajes atómicos se reduce conforme se incorporan las nanopartículas de PbS. Los resultados de composición química demostraron que el PbS se incorporó exitosamente en la película de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$.

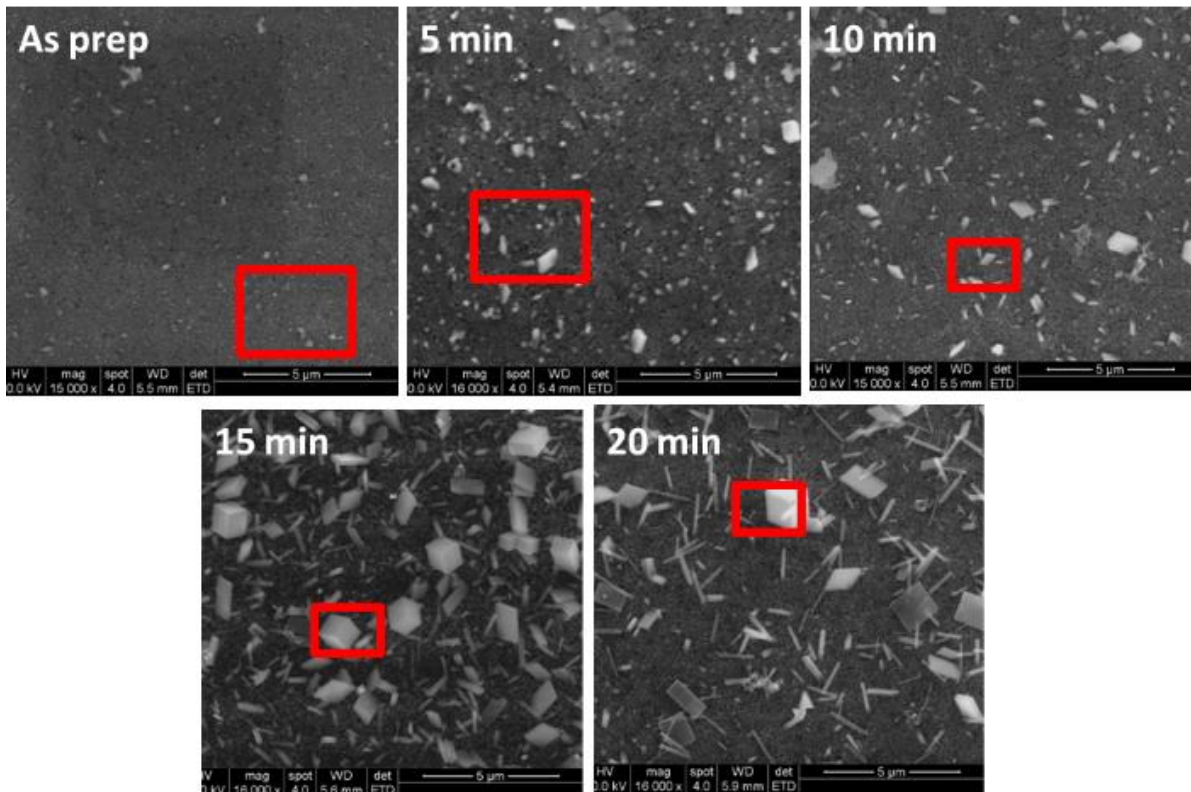


Figura 5.7: micrografías de SEM de las muestras de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3@\text{PbS}$. Los espectros de EDS se obtuvieron en las regiones marcadas con rojo. Reproducido con permiso de Elsevier: doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144899

Tabla 5.1: Porcentaje atómico obtenido a partir del espectro EDS de la micrografía de las muestras

Muestra	Pb	I	C	N	O	Mo	S	Pb/I
Ref	4.9	8.06	23.05	11.72	24.62	27.64	-	0.61
5 min	4.74	8.77	21.31	10.36	25.43	29.39	-	0.54
10 min	4.88	7.7	23.6	12.74	21.45	23.91	5.7	0.63
15 min	7.28	16.25	24.33	12.27	16.32	30.76	3.01	0.45
20 min	5.8	10.27	22.94	11.6	15.75	28.75	4.85	0.56

5.2.4. Propiedades ópticas

Los espectros de absorción de las películas delgadas de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3@\text{Pbs}$ se presentan en la figura 5.8. Se observa un incremento significativo en la absorción, que comienza alrededor de los 800 nm, y se debe a la transición fundamental del material

debido a su brecha de energía prohibida, la cual es una transición directa permitida, cuyo valor yace entre 1.5 y 1.6 eV [10]. Se observa que existe un incremento en la absorción para las muestras con PbS en el rango de los 400 a los 600 nm, lo cual se puede atribuir a efectos de dispersión, y alcanza su intensidad máxima con las muestras 15 min y 20 min. El incremento en la absorbancia se debe al incremento sistemático en el espesor de las películas. El incremento en la absorción se vuelve más pronunciado con las muestras con nanopartículas, debido al incremento en la cristalinidad debido a la incorporación de las mismas en las películas delgadas.

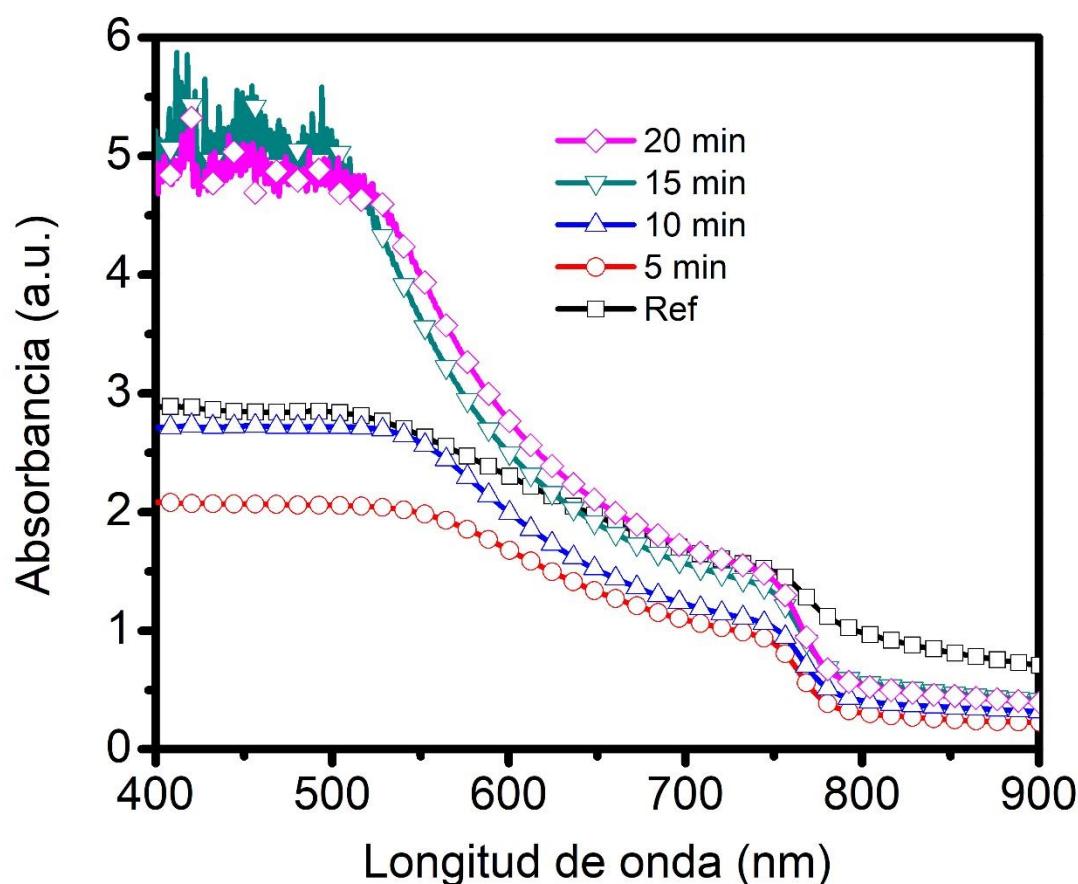


Figura 5.8: Espectros de absorción para las películas delgadas de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3@\text{PbS}$. La muestra de referencia también se muestra en la figura. Reproducido con permiso de Elsevier: doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144899

El análisis de las brechas de energía de las películas obtenidas mediante las curvas Tauc se estudia en la figura 5.9. Un buen ajuste de la curva se obtiene con $n=2$, lo que indica que la brecha de energía del material presenta una naturaleza directa permitida, así como se observó para los espectros de absorción correspondientes. La brecha de energía del material se encuentra en el rango de 1.5 a 1.6 eV, así como se reporta en la literatura. Al incorporar las nanopartículas de PbS, el valor de la brecha de energía se incrementa en el rango de 1.58 a 1.6 eV, comparado con el valor de la muestra sin nanopartículas que es de 1.55 eV.

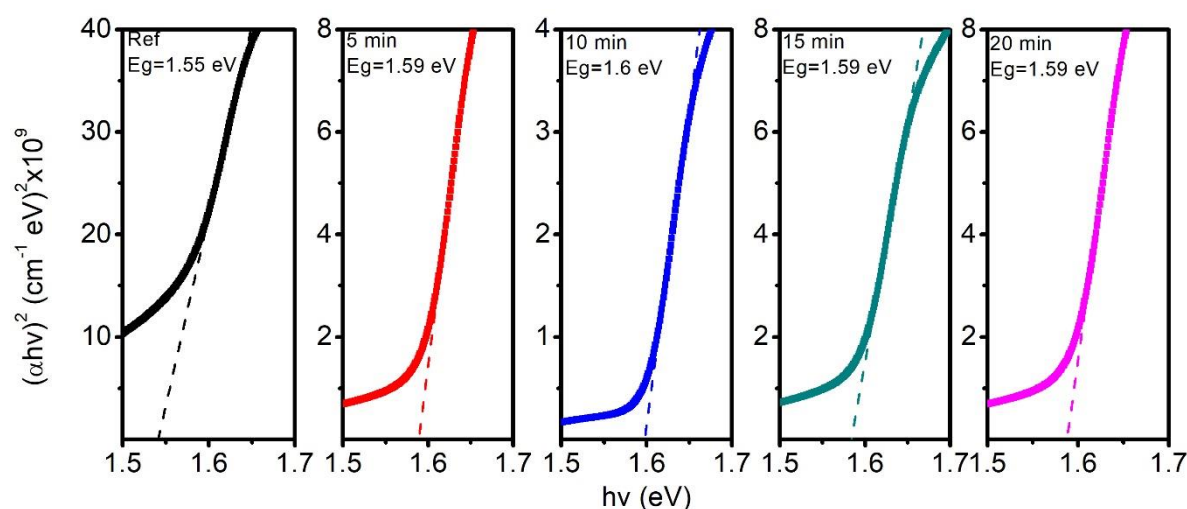


Figura 5.9: Curvas Tauc obtenidas a partir de los espectros de absorbancia de las películas $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3@\text{PbS}$. La muestra de referencia también se muestra en la figura. Reproducido con permiso de Elsevier: doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144899

5.2.5. Propiedades eléctricas

La figura 5.10a muestra las curvas I-V de las películas delgadas de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3@\text{PbS}$. La curva I-V de la muestra de referencia se presenta en la figura. La forma de todas las curvas I-V muestra que, los electrodos de plata forman un buen contacto óhmico con el material, debido al comportamiento lineal que obedece la Ley de Ohm. La conductividad de la muestra de referencia se encuentra en el rango de $10^{-6} (\Omega \text{ cm})^{-1}$, pero al incorporar las nanopartículas de PbS, se observa un incremento en la conductividad de las películas de un orden de magnitud. Usualmente, la conductividad de la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ se encuentra

en el rango de valores de $10^{-6} (\Omega \text{ cm})^{-1}$, y este valor no varía demasiado al considerar muestras policristalinas [10]. Se ha reportado que los aditivos inorgánicos mejoran la conductividad eléctrica del material debido a un mejoramiento de la morfología de las películas. Por ejemplo, Wu y colaboradores incorporaron KI directamente en la solución precursora de PbI_2 en el método secuencial en dos pasos por inmersión. Al incorporar este aditivo, la morfología de la perovskita se modificó, mejorando la uniformidad de la película, lo que mejoró la propiedad de transporte de carga de las películas delgadas de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. En nuestro caso, observamos un incremento en el tamaño del cristal y el tamaño de grano de la perovskita, lo que puede incrementar la conductividad del material, además de que observamos un incremento en el espesor de las películas, lo cual reduce la resistencia en serie del material. La figura 5.10b muestra las curvas de fotorespuesta de las mismas películas. La medición se realiza a un voltaje aplicado de 10 V. Se puede apreciar que, durante los primeros 20 segundos de medición en oscuridad, la corriente permanece constante, y al iluminarla después de este período de tiempo, la corriente se incrementa 3 órdenes de magnitud para las muestras con nanopartículas de PbS, mientras que la muestra de referencia solo mostró un incremento de dos órdenes de magnitud. Esto se ve reflejado al calcular la fotosensibilidad de las muestras. La fotosensibilidad para las muestras 5 min, 10 min, 15 min, 20 min y Ref son: 67, 115, 136, 131 y 45; respectivamente. La fotosensibilidad se relaciona con el producto de la movilidad y el tiempo de vida de los portadores de carga. Altas fotosensibilidades se relacionan con una mejor calidad de la película delgada, lo que se relaciona directamente con una mejor propiedad eléctrica [11]. La cristalinidad y la frontera de grano también juegan un papel importante en las propiedades eléctricas de las perovskitas. Granos grandes, que son consecuencia de una mejoría en la cristalinidad de las películas, mejoran las propiedades eléctricas. En particular, Chu y colaboradores encontraron que las películas delgadas de la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ con buena cristalinidad y tamaños de grano grandes, tienen muy altas fotosensibilidades, debido al incremento en la movilidad y el tiempo de vida de los portadores de carga [12]. En nuestro caso, las propiedades eléctricas de las películas delgadas mejoraron debido al

incremento en el tamaño de grano debido a la incorporación de las nanopartículas de PbS, así como al respectivo incremento en la cristalinidad de las mismas.

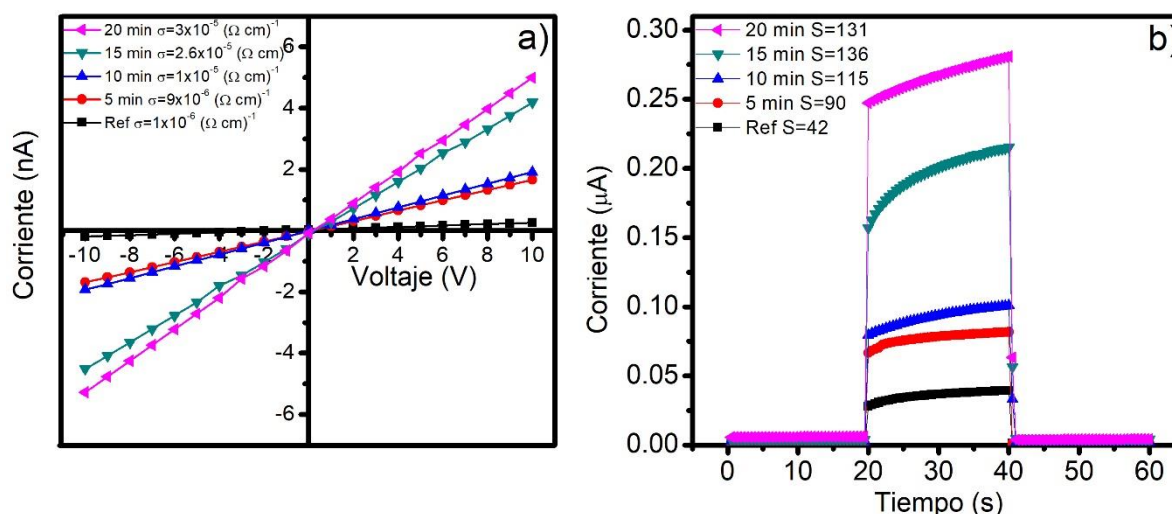


Figura 5.10: a) Curvas I-V de las películas delgadas $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3@\text{PbS}$, junto a la muestra de referencia. b) Curvas de fotorespuesta de las mismas películas. Reproducido con permiso de Elsevier: doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144899

La tabla 5.2 muestra un resumen de los parámetros experimentales medidos para el conjunto de muestras presentado: tamaño promedio de cristal, brecha de energía, conductividad y fotosensibilidad.

Tabla 5.2: Resumen de tamaño de cristal, brecha de energía, conductividad y fotosensibilidad de las muestras

Muestra	Tamaño de cristal (nm)	Brecha de energía (eV)	Conductividad $(\Omega \text{ cm})^{-1}$	Fotosensibilidad
Ref	60	1.55	1×10^{-6}	0.34
5 min	102	1.59	9×10^{-6}	1.1
10 min	119	1.6	1×10^{-5}	1.73
15 min	126	1.59	2.6×10^{-5}	2.89
20 min	112	1.59	3×10^{-5}	1.29

5.2.6. Dispositivos fotovoltaicos basados en la perovskita

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3@\text{PbS}$

La figura 5.11 muestra las curvas J-V de los dispositivos fotovoltaicos con arquitectura: vidrio/FTO/CdS/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3@\text{PbS}$ /C/Ag. La muestra de referencia no posee PbS. Se observa un notable incremento en el voltaje de circuito abierto, desde un valor de 0.6 V para la muestra de referencia, hasta 0.9 V para la muestra 15 min. La corriente también se incrementa gradualmente desde 1.74 mA/cm² para la muestra de referencia, hasta un valor de 7.76 mA/cm² para la muestra 15 min, así como la eficiencia se incrementa de 0.34% para la muestra de referencia hasta el 2.89% para la muestra 15 min. Las propiedades fotovoltaicas disminuyen un poco para la muestra de 20 min, debido a que el mejoramiento en la cristalinidad del material es ligeramente menor en este caso, como ya se discutió en los puntos anteriores. La tabla 5.3 muestra un resumen de los parámetros fotovoltaicos. La alta eficiencia obtenida para los dispositivos fotovoltaicos con nanopartículas de PbS se debe a su alta corriente y a su alto voltaje. El alto voltaje obtenido es debido a la mayor cristalinidad presente en las muestras. Básicamente, las nanopartículas que están incorporadas en la película delgada de perovskita, inhibe la recombinación en bulk de los portadores de carga [4]. Las nanopartículas de PbS también pueden suprimir la recombinación de los portadores de carga, así como lo demostró Li y colaboradores, donde al incorporar el PbS en las perovskitas obtenidas por el método secuencial en dos pasos por inmersión, los dispositivos obtuvieron altos voltajes de circuito abierto [13].

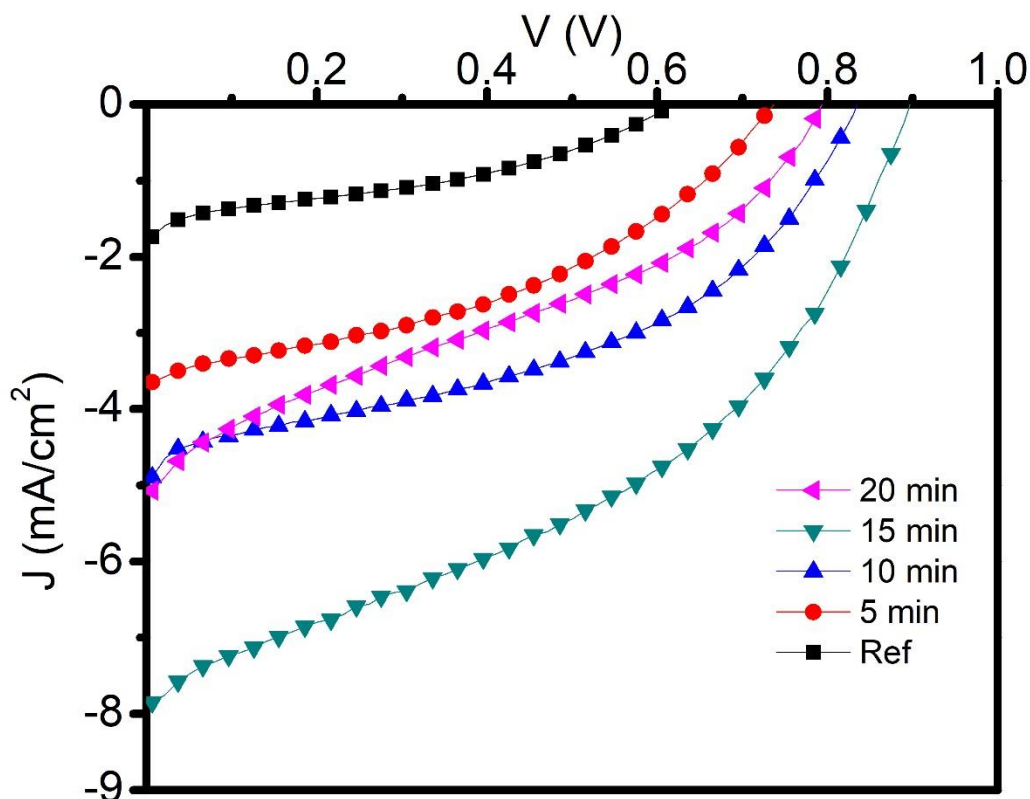


Figura 5.11: Curvas J-V de las celdas solares basadas en películas delgadas de perovskita incorporando nanopartículas de PbS, las cuales se obtuvieron por el método de ablación láser en los tiempos de ablación de 5 min, 10 min, 15 min y 20 min, junto a la muestra de referencia. Reproducido con permiso de Elsevier: doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144899

Tabla 5.3: Resumen de los parámetros fotovoltaicos de las muestras

Muestra	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc}	FF	η (%)
Ref	1.74	0.6	0.3	0.34
5 min	3.66	0.74	0.4	1.1
10 min	4.88	0.85	0.4	1.73
15 min	7.76	0.9	0.4	2.89
20 min	5.32	0.82	0.3	1.29

El estudio de la estabilidad se analiza observando la eficiencia normalizada de los dispositivos fotovoltaicos basados en $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3@\text{PbS}$, el cual se presentan en la figura 5.12. El lapso de tiempo en el que se midió la eficiencia de las películas fueron 40 días. Todas las muestras se mantuvieron en una caja aislada de la luz, a temperatura ambiente. Las

muestras se guardaron sin utilizar una atmósfera controlada, por lo que la humedad relativa permanecía variando cada día. Se realiza una medición de los dispositivos diaria, para obtener la curva de la figura. Se puede apreciar que, la estabilidad de los dispositivos con las muestras de 15 min, decae al 50% de su eficiencia inicial en un lapso de tiempo menor, en comparación con las demás muestras que decaen al 50% de su eficiencia inicial más rápidamente. El dispositivo de referencia se degradó inmediatamente al día siguiente, por lo que la incorporación de las nanopartículas de PbS, obtenidas por el método de ablación láser en medio líquido, e incorporadas en la perovskita por el método secuencial en dos pasos por inmersión logró mejorar la estabilidad de los dispositivos fotovoltaicos basados en esta perovskita. La incorporación de las nanopartículas mejoró su cristalinidad, así como sus propiedades ópticas y eléctricas, con lo que se obtuvieron dispositivos fotovoltaicos con $J_{sc}=7.76 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc}=0.9 \text{ V}$, $FF=0.4$ y $\eta=2.89\%$.

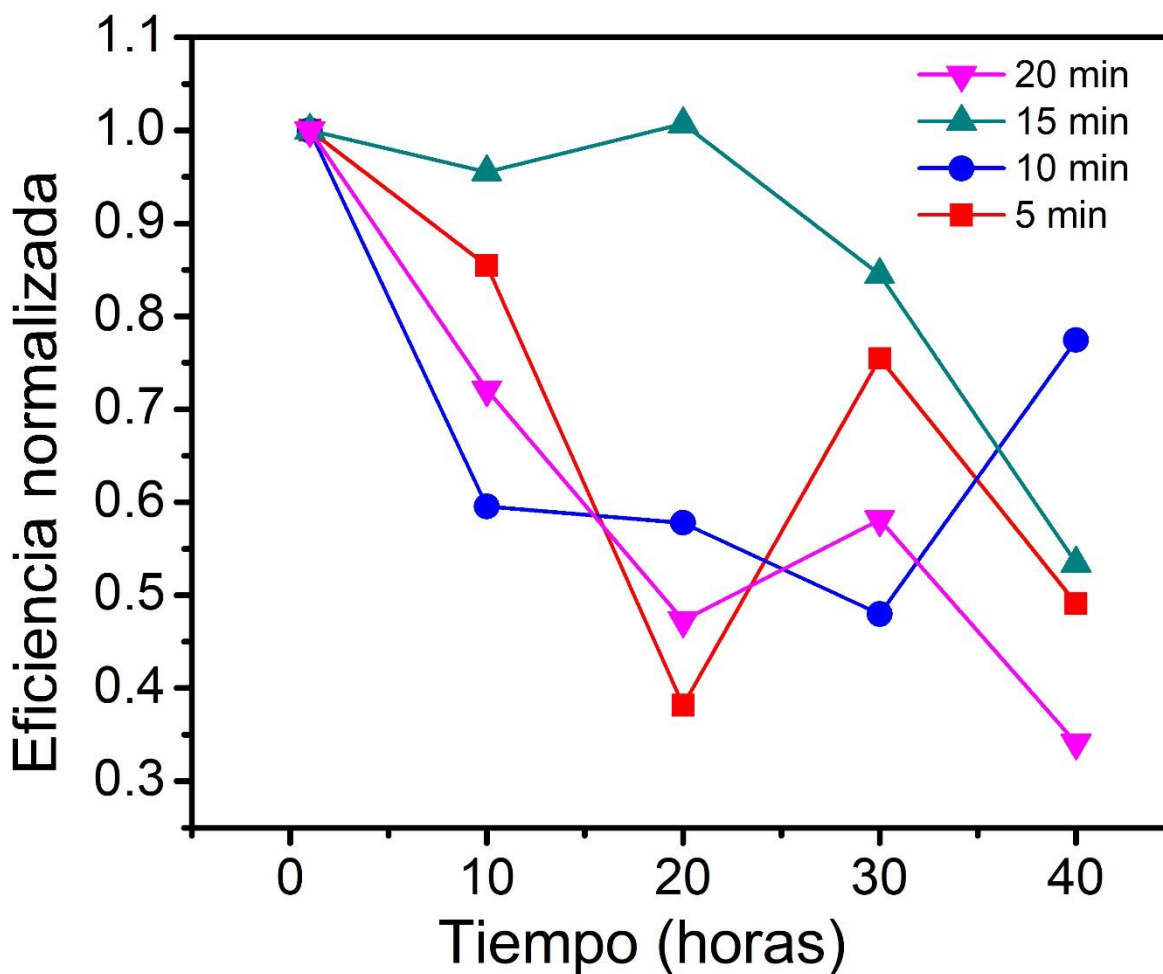


Figura 5.12: Eficiencia normalizada de los dispositivos fotovoltaicos basados en la perovskita incorporando nanopartículas de PbS obtenidas por ablación láser a los tiempos de 5 min, 10 min, 15 min y 20 min. Reproducido con permiso de Elsevier: doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144899

5.3. Referencias

- [1] J.F. Moulder, J. Chastain, Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data, Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corporation, 1992.
- [2] J. Johnny, S. Sepulveda-Guzman, B. Krishnan, D. Avellaneda, S. Shaji, Facile and fast synthesis of SnS2 nanoparticles by pulsed laser ablation in liquid, Applied Surface Science, 435 (2018) 1285-1295.
- [3] T. Oku, Crystal Structures of CH₃NH₃PbI₃ and Related Perovskite Compounds Used for Solar Cells, in: L.A. Kosyachenko (Ed.) Solar Cells - New Approaches and Reviews, InTech, Rijeka, 2015, pp. Ch. 03.

- [4] J. Han, S. Luo, X. Yin, Y. Zhou, H. Nan, J. Li, X. Li, D. Oron, H. Shen, H. Lin, Hybrid PbS Quantum-Dot-in-Perovskite for High-Efficiency Perovskite Solar Cell, *Small*, 14 (2018) 1801016.
- [5] L. Hu, W. Wang, H. Liu, J. Peng, H. Cao, G. Shao, Z. Xia, W. Ma, J. Tang, PbS colloidal quantum dots as an effective hole transporter for planar heterojunction perovskite solar cells, *Journal of Materials Chemistry A*, 3 (2015) 515-518.
- [6] A. Ummadisingu, M. Grätzel, Revealing the detailed path of sequential deposition for metal halide perovskite formation, *Science Advances*, 4 (2018) e1701402.
- [7] Z. Yao, W. Wang, H. Shen, Y. Zhang, Q. Luo, X. Yin, X. Dai, J. Li, H. Lin, CH₃NH₃PbI₃ grain growth and interfacial properties in meso-structured perovskite solar cells fabricated by two-step deposition, *Science and Technology of Advanced Materials*, 18 (2017) 253-262.
- [8] S.R. Raga, M.-C. Jung, M.V. Lee, M.R. Leyden, Y. Kato, Y. Qi, Influence of Air Annealing on High Efficiency Planar Structure Perovskite Solar Cells, *Chemistry of Materials*, 27 (2015) 1597-1603.
- [9] Y. Li, X. Xu, C. Wang, C. Wang, F. Xie, J. Yang, Y. Gao, Investigation on thermal evaporated CH₃NH₃PbI₃ thin films, *AIP Advances*, 5 (2015) 097111.
- [10] C.C. Stoumpos, C.D. Malliakas, M.G. Kanatzidis, Semiconducting Tin and Lead Iodide Perovskites with Organic Cations: Phase Transitions, High Mobilities, and Near-Infrared Photoluminescent Properties, *Inorganic Chemistry*, 52 (2013) 9019-9038.
- [11] Y. Kumar, E. Regalado-Pérez, A.M. Ayala, N.R. Mathews, X. Mathew, Effect of heat treatment on the electrical properties of perovskite solar cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 157 (2016) 10-17.
- [12] Z. Chu, M. Yang, P. Schulz, D. Wu, X. Ma, E. Seifert, L. Sun, X. Li, K. Zhu, K. Lai, Impact of grain boundaries on efficiency and stability of organic-inorganic trihalide perovskites, *Nature Communications*, 8 (2017) 2230.
- [13] Y. Li, J. Zhu, Y. Huang, J. Wei, F. Liu, Z. Shao, L. Hu, S. Chen, S. Yang, J. Tang, J. Yao, S. Dai, Efficient inorganic solid solar cells composed of perovskite and PbS quantum dots, *Nanoscale*, 7 (2015) 9902-9907.

Capítulo 6: Conclusiones

En conclusión, las películas delgadas de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ se sintetizaron e implementaron exitosamente en dispositivos fotovoltaicos con estructura: vidrio/FTO/CdS/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ /C/Ag.

Se optimizaron las condiciones de síntesis de la perovskita variando la concentración de la solución precursora de PbI_2 , observando que la mejor concentración fue de 1M, obteniéndose celdas solares con J_{sc} de 1.36 mA/cm^2 , V_{oc} de 0.5 V, FF de 0.27 y eficiencias del 0.3%. Estructuralmente, las perovskitas mostraron una estructura tetragonal, la cual es la estructura típica obtenida en películas delgadas de este material utilizando el método secuencial en dos pasos por inmersión. Su morfología fue irregular, mostrando granos grandes y a la concentración más alta de PbI_2 . Las películas poseen alta absorción en el rango visible, además de una brecha de energía directa de 1.59 eV. Las películas poseen una conductividad del orden de $10^{-6} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ además de ser fotoconductoras, obteniéndose la mayor fotosensibilidad de 40 con la muestra obtenida con una solución de PbI_2 de 1 M. Esta muestra fue la que se definió como la muestra de referencia en estudios subsecuentes.

Al realizar un tratamiento por RTP a las películas delgadas de perovskita, se mejoró su cristalinidad y su morfología, obteniendo tamaños de cristal de 72 nm y granos del material grandes y uniformes a la condición de RTP de 150°C con una duración de 30 segundos. Su brecha de energía fue de 1.59 eV, con una alta absorción en el rango visible. La conductividad de las películas no cambió, permaneciendo en $10^{-6} (\Omega \text{ cm})^{-1}$, así como en las muestras de referencia, pero sí mejoró su fotosensibilidad, con un valor de 55 comparado con el de la muestra de referencia. Se obtuvieron celdas solares con J_{sc} de 1.82 mA/cm^2 , V_{oc} de 0.74, FF de 0.43 y una eficiencia del 0.6%.

Los tratamientos por RTP a la película precursora de PbI_2 modifican la orientación preferencial de la perovskita, obteniéndose una película orientada en el plano (202) cuando se procesa dicha película a una temperatura de 250°C por 10 segundos. La optimización de la temperatura y tiempo llevó a determinar que dicha condición de RTP es la óptima, donde

se logra tener la orientación preferencial, donde se obtienen películas uniformes y de granos grandes y coalescentes. Las propiedades opto electrónicas mejoran, reduciendo la resistencia de las películas delgadas y mejorando su fotosensibilidad hasta un valor de 115, con lo cual, se obtienen dispositivos fotovoltaicos con J_{sc} de 5.21 mA/cm², V_{oc} de 0.62, FF de 0.34 y una eficiencia del 1.2%.

Al incorporar nanopartículas de PbS obtenidas por ablación laser, en la película delgada de perovskita para formar la película CH₃NH₃PbI₃@PbS, se mejoró la calidad cristalina del material, al obtener tamaños de cristal de 120 nm, comparados con la muestra de referencia de 60 nm. Se obtuvieron nanoestructuras grandes y bien definidas de perovskita al emplear el PbS, debido a que las nanopartículas actúan como sitios de nucleación del material, lo cual favorece su crecimiento cristalino. Al incorporar las nanopartículas, su absorción en el rango visible se ve incrementada, debido a un incremento en el espesor del material, con brecha de energía directa de 1.59 eV. La conductividad del material aumento un orden de magnitud, de 10⁻⁶ (Ω cm)⁻¹, para la muestra de referencia, a un valor de 10⁻⁵ (Ω cm)⁻¹, para la muestra con nanopartículas, siendo la condición que mejores propiedades presenta la de 15 min de ablación laser, dando dispositivos fotovoltaicos con J_{sc} de 7.79 mA/cm², V_{oc} de 0.9 V, FF de 0.4 y una eficiencia del 2.89%.

La estabilidad de los dispositivos se evaluó en función de la concentración de las nanopartículas de PbS. Los dispositivos son estables por 40 días, siendo las muestras obtenidas a 15 minutos de ablación láser las que poseen la menor pérdida de eficiencia, casi de un 50% al final de los 40 días, comparada con el resto, que perdieron casi el 70% de su eficiencia inicial al finalizar este periodo de tiempo.

Como trabajo futuro, se plantea continuar estudiando la naturaleza del método de síntesis, al emplear otro tipo de nanopartículas obtenidas por ablación láser, así como estudiar el efecto de emplear otro tipo de materiales libres de plomo, como SnS y su implementación en las películas de perovskita por este método. Se plantea también emplear los tratamientos por RTP a las películas precursoras de PbI₂, junto a la

incorporación de PbS por ablación láser, para mejorar sistemáticamente la eficiencia y la estabilidad de los dispositivos fotovoltaicos.